

UNIVERSITATEA „ALEXANDRU IOAN CUZA” IAȘI
Facultatea de Fizică

Oprișan Sorinel-Adrian

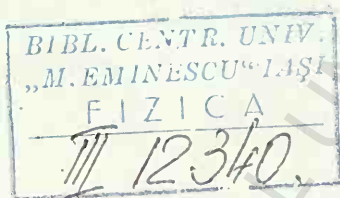
Ignat Margareta

METODE NUMERICE APPLICATE ÎN FIZICA TEORETICĂ

TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ



Editura Universității „Alexandru Ioan Cuza”
Iași – 1999



UNIVERSITATEA "Alexandru Ioan Cuza" IAȘI

FACULTATEA DE FIZICĂ

Oprișan Sorinel-Adrian

Ignat Margareta

METODE NUMERICE APLICATE ÎN FIZICA

TEORETICĂ

I. TERMODINAMICĂ ȘI FIZICĂ STATISTICĂ



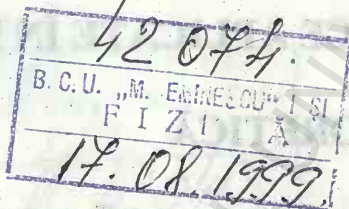
052486
B.C.U. - IASI

UNIVERSITATEA "ALEXANDRU I. C. I. IASI"

FACULTATEA DE FIZICA

Prof. Dr. I. M. Ionescu

Prof. Dr. I. M. Ionescu



Prefață

*It is nice to know that the computer understand the problem.
But I would like to understand it too.*

Eugene P. Wigner, Physics Today (1993)

Principalul scop al lucrării de față este acela de a exploata capabilitățile calculatoarelor personale moderne, disponibile în toate laboratoarele, pentru aprofundarea unor teme din programa analitică. Deși în momentul de față cartea este destinată a folosi ca bază pentru laboratoarele prevăzute de planul de școlarizare în vigoare, aceasta poate fi utilizată și ca bază pentru proiectele pe care studenții le vor elabora sau ca teme pentru studiu individual. Materialul a fost astfel structurat încât să permită tratarea temelor în ordinea dorită de utilizator. Această relativă independență a temelor abordate are dezavantajul unei dezvoltări redundante a unor tehnici numerice, fără însă a supra-încărca fiecare lucrare în parte.

Toate temele sunt însoțite, pe lângă breviarul teoretic, de ample explicații asupra metodelor numerice folosite și a programului de simulare construit de autor. Programele au fost scrise în Borland/Turbo Pascal pentru rulare pe platforma DOS. Resursele hardware minimale necesare sunt: un calculator compatibil IBM din seria 286, sau mai nou, preferabil cu un coprocesor matematic și monitor (S)VGA color. Este recomandat ca compilarea programelor care însoțesc fiecare temă să se facă cu compilatorul Borland 7.0 sau un altul mai evoluat. Deși toate programele au fost testate timp de aproape 9 ani, în laborator, există posibilitatea apariției unor erori fatale (run-time error) la rularea acestora. Soluția pentru această problema constă în simpla resetare a calculatorului (sau doar a Turbo Pascalului). Cauzele unei astfel de manifestări sunt multiple: încercarea utilizatorului de a forța utilizarea variabilelor din program dincolo de domeniul definit de autor; limite hardware ale computerului pe care rulați programul – memorie insuficientă, stiva de lucru insuficientă, alocarea dinamică a memoriei peste limitele unui segment de date, drepturi limitate de accesare a hard-diskului, etc.). Pe lângă codurile sursă disponibile în Turbo Pascal, fiecare temă are și codurile sursă echivalente scrise pentru medii de programare integrate mai performante: MAPLE, MATLB și MATHEMATICA sub WINDOWS.

Temele abordate acoperă aproape întreaga gamă a metodelor numerice ale fizicii computaționale de la integrarea și derivarea numerică

pană la modelarea dinamicii sistemelor complexe prin algoritmi de tip Metropolis-Monte Carlo. În acest fel, practic, cartea se adresează în egală măsură studenților anului întâi, care descifrează elementele limbajelor de programare, oferindu-le exemple de teme din fizică unde calculatorul este un instrument util în aprofundarea semnificațiilor modelelor și metodelor abstracte, cât și studenților de la secțiile de Studii Aprofundate și Master pentru care sunt detaliate metodele moderne de modelare numerică (automate celulare, algoritmi Monte Carlo, integrarea ecuațiilor diferențiale cu derivate parțiale, etc.).

Ne exprimăm recunoștința față de comisia de analiză formată din conferențiar dr. Gheorghe Maștei și conferențiar dr. Dumitru Luca, care a avut amabilitatea să se aplece asupra acestui material permițând, prin observații și comentarii pertinente, aducerea materialului supus analizei la forma actuală, spre folosul tuturor celor interesați în implementarea metodelor moderne ale fizicii computaționale în fizica teoretică.

Autorii

Lector dr. Sorinel Adrian Oprea

Profesor dr. Margareta Ignat

STUDIUL NUMERIC AL OLONOMIEI UNU-FORMELOR DIFERENȚIALE

1. Introducere

Generalizarea noțiunilor ca lucrul mecanic efectuat de o forță de-a lungul unui drum; fluxul unei mărimi fizice printr-o suprafață (fluxul de căldură, etc.), conduce, în spații n -dimensionale, la studiul *formelor diferențiale* [31,38,40].

Fie R^n spațiul liniar real n -dimensional.

Definiție

Se numește *unu-formă* orice aplicație liniară ω a spațiului R^n în R cu proprietatea că

$$\omega(\lambda_1 x_1 + \lambda_2 x_2) = \lambda_1 \omega(x_1) + \lambda_2 \omega(x_2), \quad (1)$$

pentru orice $\lambda_1, \lambda_2 \in R$ și $x_1, x_2 \in R^n$.

Formele diferențiale de ordinul întâi (forme Pfaff) pe R^n au următoarea expresie generală

$$dz = X_1(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_1 + X_2(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_2 + \dots + X_n(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_n \quad (2)$$

în care $X_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ cu $i = 1, \dots, n$ sunt n funcții continue de variabilele indicate pe domeniile simplu conexe pe care sunt definite. Ecuația

$$dz = 0, \quad (3)$$

este numită *ecuația Pfaff* asociată unu-formei (2).

1.1 Unu-forme diferențiale de două variabile

În cazul a două variabile, (2) devine

$$dz = X_1(x_1, x_2) dx_1 + X_2(x_1, x_2) dx_2. \quad (4)$$

Condiția ca unu-forma (4) să fie o diferențială totală exactă este dată de egalitatea derivatelor mixte de ordinul doi (teorema Schwartz) [8,28,36,46]

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x_1 \partial x_2} = \frac{\partial^2 z}{\partial x_2 \partial x_1}. \quad (5)$$

O formularea echivalentă cu (5) a condiției de diferențială totală exactă pentru unu-forme în două variabile este următoarea

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}. \quad (6)$$

Dacă o unu-formă de două variabile nu este diferențială totală exactă, adică nu verifică condiția (6), se demonstrează că întotdeauna aceasta admite

factor integrant [8,36,40]. Factorul integrant este o funcție continuă și derivabilă $\mu(x_1, x_2)$, nenulă în domeniul simplu conex pe care este definită unu-forma, astfel încât

$$dF = \mu(x_1, x_2) dz, \quad (7)$$

este o formă diferențială exactă. Impunând condiția (5) formei diferențiale (7), rezultă ecuația cu derivate parțiale pe care trebuie să o satisfacă $\mu(x_1, x_2)$

$$\left(\frac{\partial(\mu X_1)}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial(\mu X_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2}, \quad (8)$$

pentru ca unu-forma diferențială (7) să fie o diferențială totală exactă. Ecuația (8) are întotdeauna soluții dacă funcțiile X_1 și X_2 sunt univoce, continue și diferențiabile, adică dacă se asigură condițiile din teorema de existență și unicitate a soluțiilor ecuațiilor liniare cu derivate parțiale. Unu-formele diferențiale care sunt diferențiale totale exacte sau pentru care există factor integrant, se numesc unu-forme olonome.

1.2 Unu-forme diferențiale pentru $n \geq 3$ variabile

Utilizând definiția (2) aceste unu-forme au expresia

$$dz = X_1(x_1, x_2, x_3) dx_1 + X_2(x_1, x_2, x_3) dx_2 + X_3(x_1, x_2, x_3) dx_3. \quad (9)$$

În baza teoremei Schwartz (5), condițiile pentru ca dz să fie o diferențială totală exactă se scriu

$$\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3}, \quad \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3}, \quad \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial X_3}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3} \quad (10)$$

considerând câmpul vectorial $\vec{R}$ de componente scalare (X_1, X_2, X_3) , condițiile (10) sunt echivalente cu

$$\text{rot } \vec{R} = 0. \quad (11)$$

Utilizând teorema Stokes - Ampère

$$\int_{\Sigma} \text{rot } \vec{R} \cdot d\vec{\Sigma} = \oint_{\Gamma} \vec{R} \cdot d\vec{l}, \quad (12)$$

și (11) se obține o formă echivalentă a condițiilor de diferențială totală exactă (10), pentru unu-forme diferențiale în trei variabile

$$\oint_{\Gamma} dz = 0. \quad (13)$$

Faptul că unu-forma (9) este diferențială totală exactă înseamnă că funcția continuă pe domeniul de definiție simplu conex al unu-formei

$$z = F(x, y, z, C), \quad (14)$$

este o funcție de stare, adică, integrala curbilinie

$$\int_{\Gamma} dz, \quad (15)$$

depinde numai de starea inițială și respectiv finală de pe curba de integrare și nu depinde de drumul parcurs între cele două puncte. Din punct de vedere geometric aceasta înseamnă că soluțiile unu-formei sunt suprafețe care nu se intersectează. Cu alte cuvinte, este imposibilă trecerea de la suprafața (14) $z = c_1$ la suprafața $z = c_2 \neq c_1$, unde c_1 și c_2 sunt două constante, cu respectarea ecuației Pfaff (3) asociate unu-formei.

Conform primului principiu al termodinamicii, căldura este o unu-formă diferențială

$$dQ = dU - dL, \quad (16)$$

în care Q este căldura, U este energia internă și L este lucrul mecanic. Pentru procese cvasistatice reversibile, care satisfac condiția $dS_{\text{reversibil}} = dQ/T$, suprafețele izentropice, $S = \text{const.}$, nu se intersectează, dovedind astfel caracterul olonom al căldurii, indiferent câte variabile intervin în expresia acesteia. Aceasta a condus la formularea Caratheodory a principiului al doilea al termodinamicii, conform căreia în vecinătatea unei stări arbitrare a unui sistem termic omogen există stări inaccesibile printr-un proces cvasistatic, reversibil și adiabatic.

În cazul în care unu-forma nu este diferențială totală exactă, deci atunci când nu au loc relațiile (10), se pune problema găsirii factorului integrant, dacă acesta există. Factorul integrant trebuie să satisfacă condiții similare cu (8), adică

$$\left(\frac{\partial(\mu X_1)}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} = \left(\frac{\partial(\mu X_2)}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3}; \quad \left(\frac{\partial(\mu X_1)}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial(\mu X_3)}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_1};$$

$$\left(\frac{\partial(\mu X_2)}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2} = \left(\frac{\partial(\mu X_3)}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3} \quad (17)$$

Efectuând derivatele în (17) și eliminând derivatele lui μ , prin înmulțirea fiecărei ecuații cu un factor adecvat se obține condiția de existență a factorului integrant

$$\vec{R} \cdot \text{rot } \vec{R} = 0. \quad (18)$$

În cazul în care o unu-formă diferențială este diferențială totală exactă sau -

posedă factor integrant (este olonomă) se poate pune problema construirii soluțiilor, pe cale analitică sau numerică. Pentru unu-forme diferențiale cu mai mult de trei variabile independente criteriul de integrabilitate (olonomie) este cunoscut sub numele de teorema Frobenius [9].

Teorema Frobenius.

Forma Pfaff (2) este integrabilă (olonomă) dacă și numai dacă

$$X_i \left(\frac{\partial X_k}{\partial x_j} - \frac{\partial X_j}{\partial x_k} \right) + X_j \left(\frac{\partial X_i}{\partial x_k} - \frac{\partial X_k}{\partial x_i} \right) + X_k \left(\frac{\partial X_j}{\partial x_i} - \frac{\partial X_i}{\partial x_j} \right) = 0, \quad (19)$$

pentru orice $i, j, k = 1, \dots, n$.

2. Analiza numerică a integrabilității unu-formelor diferențiale

2.1 Utilizarea criteriului diferențial

Pentru aplicarea criteriului diferențial (10) trebuie avut în vedere că derivata numerică, într-un punct x_0 se poate evalua cu ajutorul relației [6,21,34]

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_{x=x_0} \equiv \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}, \quad (20)$$

în care h , în principiu, trebuie să tindă la zero. Pentru derivata parțială, de exemplu în raport cu x , în punctul (x_0, y_0) există relația de aproximare

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{(x_0, y_0)} \equiv \frac{f(x_0 + h_x, y_0) - f(x_0, y_0)}{h_x}, \quad (21)$$

unde $h_x \rightarrow 0$.

Aplicând teorema Schwartz (5), sau formularea echivalentă (6), este posibil ca, în urma evaluării numerice, două derivate parțiale mixte să nu fie egale deși unu-forma este integrabilă. Aceasta se poate întâmpla deoarece se lucrează cu numere reale reprezentate intern (memorate de către mașină) cu un număr finit de cifre. În aceste condiții, o diferență între cele două derivate numerice de 10^{-9} conduce la concluzia, posibil falsă, că derivatele mixte nu sunt egale în punctul considerat. Pentru a depăși această problemă este necesară efectuarea prealabilă a calculului erorilor. Astfel, din (20) se observă că derivata va fi cu atât mai bine aproximată prin relația indicată cu cât h va fi mai mic. Pe de altă parte, din punct de vedere numeric, condiția $h \rightarrow 0$ nu se poate realiza și, în plus, pe măsură ce h scade, eroarea numerică în evaluarea fracției este din ce în ce mai mare. Într-adevăr, dacă eroarea

absolută asupra numărătorului expresiei din (20) este Δf , atunci se observă că la aceeași eroare absolută asupra numărătorului, eroarea absolută asupra derivatei crește cu scăderea lui h . Pentru exemplificare se va determina eroarea de rotunjire utilizând expresia (20). Logaritmând și apoi diferențiind în (20) se obține

$$\varepsilon_{f'} = \frac{f(x_0 + h)}{f(x_0 + h) - f(x_0)} \varepsilon_{f(x_0 + h)} + \frac{f(x_0)}{f(x_0 + h) - f(x_0)} \varepsilon_{f(x_0)}, \quad (22)$$

în care f' este derivata lui f în raport cu x , $\varepsilon_{f'} = \Delta f'/f$ este eroarea relativă de rotunjire numerică la evaluarea derivatei după relația (20), $\varepsilon_f = \Delta f/f$ este eroarea relativă de rotunjire numerică la evaluarea valorii funcției f în punctul x , $\varepsilon_h = \Delta h/h$ este eroarea relativă asupra parametrului h .

Eroarea relativă de rotunjire numerică la evaluarea valorii funcției f în punctul x , se calculează în mod similar prin logaritmarea și apoi diferențierea expresiei funcției de evaluat. Efectuând calculele se găsește că

$$\varepsilon_{f(x_0)} = \left| x_0 \frac{f'(x_0)}{f(x_0)} \varepsilon_x \right|. \quad (23)$$

De exemplu, dacă funcția a cărei derivată se evaluează numeric are expresia:

$$f(x) = e^x, \quad (24)$$

atunci, înlocuind (24) în (23) și (22) rezultă

$$\begin{aligned} \varepsilon_{f'} &= \frac{e^{x_0+h}}{e^{x_0+h} - e^{x_0}} \varepsilon_{f(x_0+h)} + \frac{e^{x_0}}{e^{x_0+h} - e^{x_0}} \varepsilon_{f(x_0)} + \varepsilon_h = \\ &= \frac{e^{x_0+h}}{e^{x_0+h} - e^{x_0}} (x_0 + h) \varepsilon_{x_0+h} + \frac{e^{x_0}}{e^{x_0+h} - e^{x_0}} x_0 \varepsilon_{x_0} + \varepsilon_h. \end{aligned} \quad (25)$$

Utilizând (25), eroarea relativă de rotunjire numerică, la evaluarea derivatei funcției (24), în punctul $x_0 = 0$, în ipotezele că $h = 10^{-6}$, $\varepsilon_h = 0$, $\varepsilon_x = 10^{-6}$ este

$$\varepsilon_{f'} = \frac{1 + (1+h)e^h}{e^h - 1} \varepsilon_x \cong \frac{2 + 2h + 3h^2 / 2 + \dots}{h(1 + h/2 + h^2 / 3 + \dots)} \varepsilon_x \cong 2. \quad (26)$$

După cum se constată, eroarea de rotunjire este de 200 % ! Concluzia este că numai un calcul atent al erorilor de rotunjire poate conduce la stabilirea corectă a rezultatelor. În exemplul ales o diferență de 10^{-9} între derivatele mixte la o eroare de evaluare a derivatei de 200 % indică faptul că această metodă de derivare este inutilizabilă în punctul respectiv pentru funcția considerată.

În plus, nu trebuie să se uite faptul că aproximarea în sine introduce o eroare numită eroare de metodă [6,21,36]. Astfel, în cazul utilizării relației (20) această eroare de metodă se evaluează cu ajutorul relației

$$f(x_0+h) \cong f(x_0) + f'(x_0)h + f''(x_0)h^2/2 + \dots, \quad (27)$$

de unde rezultă

$$f'(x_0) = (f(x_0+h)-f(x_0))/h - f''(x_0)h/2 + \dots \quad (28)$$

Ultima relație arată că eroarea de aproximare a derivatei prin (20) este de ordinul de mărime al primului termen neglijat din dezvoltarea în serie Taylor (28)

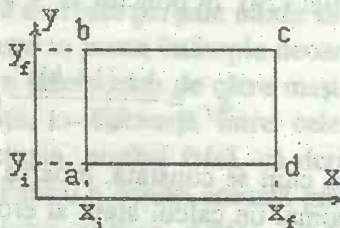
$$\varepsilon_{metoda} = |f''(x_0)| h/2. \quad (29)$$

Din compararea relațiilor (25) și (29) se constată că eroarea de metodă (29) scade odată cu micșorarea parametrului h în timp ce eroarea de rotunjire (25) tinde să crească rapid la scăderea lui h . De aici rezultă necesitatea, și dificultatea, alegerii unei metode și a unui parametru optim la calculul numeric al derivatei. Trebuie avut în vedere, de asemenea, și faptul că acesta este un criteriu local. Așadar, faptul că derivatele mixte de ordinul doi (5) asociate unu-formei diferențiale sunt egale într-un punct din domeniul de definiție (egale în limita erorilor de metodă și de rotunjire) nu înseamnă că unu-forma este integrabilă pe tot domeniul de definiție.

2.2 Utilizarea criteriului integral

Se recomandă aplicarea criteriului integral datorită ușurinței de implementare a algoritmului și caracterului global al informațiilor obținute. Astfel, pentru unu-forma de două variabile (4), trebuie verificată relația (13). Pentru exemplificare, se consideră un contur dreptunghiular ca în figura I.1. Dacă unu-forma diferențială (4) este diferențială totală exactă atunci integrala din (13) pe conturul închis din figura 1 trebuie să se anuleze.

Figura I.1. Un contur particular pentru integrarea unu-formelor de două variabile



Din cauza erorilor de metodă și a celor de rotunjire este însă posibil ca, chiar și în cazul unu-formelor care sunt diferențiale totale exacte integrala numerică din (13) să nu se anuleze. Pentru a discerne între cazurile când acest rezultat negativ este datorat efectiv faptului că unu-forma diferențială

nu este o diferențială totală exactă și cel în care eroarea numerică este cauza acestui rezultat, se înlocuiește evaluarea integralei pe contur cu evaluarea a două integrale între aceleași două puncte dar pe drumuri diferite. Dacă unu-forma diferențială este integrabilă trebuie ca cele două integrale să fie egale, în limita erorilor de metodă și de rotunjire. Pentru conturul din figura 1, aceasta revine la evaluarea integralelor

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_a^b dz + \int_b^c dz = \int_{y_i}^{y_f} X_2(x_i, y) dy + \int_{x_i}^{x_f} X_1(x, y_f) dx, \\ I_2 &= \int_a^d dz + \int_d^c dz = \int_{x_i}^{x_f} X_1(x, y_i) dx + \int_{y_i}^{y_f} X_2(x_f, y) dy. \end{aligned} \quad (30)$$

Evaluarea numerică a integralei

$$I = \int_a^b f(x) dx, \quad (31)$$

se face prin divizarea intervalului de integrat în subintervale, de regulă de mărime egală, și aproximarea funcției de integrat pe fiecare subinterval prin polinoame de interpolare de diferite ordine.

Fie divizarea uniformă $a = x_0, x_1, \dots, x_n = b$. Integrala (31) se aproximează prin suma

$$I = \sum_{k=0}^{n-1} \int_{x_k}^{x_{k+1}} f(x) dx = \sum_{k=1}^{n-1} I_k. \quad (32)$$

Metoda trapezului

Se propune aproximarea integrandului din (32) printr-un polinom de interpolare de ordinul întâi [5,6,8,10,14,21,34]:

$$f(x) \cong y_k + (x - x_k) \frac{\Delta y_k}{h}, \quad (33)$$

în care $y_k = f(x_k)$, $h = x_{k+1} - x_k$ și $\Delta y_k = y_{k+1} - y_k$. În această aproximație se obține, înlocuind (33) în (32) și efectuând integrarea, următoarea relație de aproximare:

$$I \cong \frac{h}{2} \sum_{k=0}^{n-1} (y_k + y_{k+1}), \quad (34)$$

a cărei eroare de aproximare (eroarea de metodă) este de ordinul

$$\varepsilon \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} |\max f''|. \quad (35)$$

În continuare se prezintă o secvență de cod care utilizează metoda trapezului pentru determinarea valorii integralei unei funcții f pe un interval $[a, b]$. Pentru a fi utilizată în aplicația cerută, secvența de cod trebuie apelată ca **procedură** (sau **funcție**) care să returneze valoarea integralei pe subintervalele cerute în (30). De asemenea, în secvența indicată, se observă că se face apelul unei funcții f care va trebui să fie definită de către utilizator.

```
begin
  write("a="); readln(a);
  write("b="); readln(b);
  write("n="); readln(n);
  h:=(b-a)/n;
  I:=0;
  for j:=0 to n-1 do
    I:=I+(f(a+j*h)+f(a+(j+1)*h));
  I:=I*h/2;
  writeln("Valoarea integralei este I=", I);
end.
```

Metoda Simpson

Această metodă propune aproximarea integrandului din (32) printr-un polinom de interpolare de ordinul doi [5,6,8,10,14,21,34]:

$$f(x) \cong y_k + (x - x_k) \frac{\Delta y_k}{h} + \frac{(x - x_k)^2}{2!} \frac{\Delta^2 y_k}{h^2}, \quad (36)$$

În această aproximație se obține, înlocuind (36) în (32) și efectuând integrarea, următoarea relație de aproximare

$$I \approx (y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + \dots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n)h/3, \quad (37)$$

a cărei eroare de aproximare (eroarea de metodă) este de ordinul

$$\varepsilon \leq \frac{(b-a)^5}{180n^4} |\max f''|. \quad (38)$$

Metoda Monte Carlo

Această metodă face parte dintre metodele stochastice de integrare numerică [6,9,10,21,34]. Fără a restrânge generalitatea metodei se va

considera că funcția de integrat este pozitiv definită. Pentru aplicarea metodei este necesară determinarea valorilor minimă ($f_{\min}$) și respectiv maximă ($f_{\max}$) a funcției pe intervalul de integrare. În acest mod se definește un domeniu bidimensional $D = [a, b] \times [f_{\min}, f_{\max}]$ care va include graficul funcției. Pentru evaluarea integralei se generează aleator puncte din domeniul D și se numără, pe de o parte, câte puncte au fost generate în total n_{total} și, pe de altă parte, câte puncte dintre cele generate verifică inegalitatea $y_k \leq f(x_k)$ pentru fiecare pereche (x_k, y_k) generată (adică câte puncte n_{arie} cad sub graficul funcției). Raportul $n_{\text{arie}}/n_{\text{total}}$ este proporțional cu aria de sub graficul funcției, mai exact

$$I = \int_a^b f(x) dx \equiv \lim_{n_{\text{total}} \rightarrow \infty} (b-a)(f_{\max} - f_{\min}) \frac{n_{\text{arie}}}{n_{\text{total}}} \quad (39)$$

Pentru funcții care nu sunt pozitiv definite este necesară determinarea maximului și minimului global precum și a punctelor în care funcția taie axa OX. În aceste condiții, integrala se separă într-o sumă de integrale astfel încât, pe fiecare subdomeniu, funcția păstrează semn constant și se poate aplica algoritmul Monte Carlo. În continuare secvența de cod indicată se va referi numai la funcții pozitiv definite. Astfel, se indică mai întâi o procedură pentru evaluarea extremelor funcției de integrat pe intervalul de integrare

```

procedure etrem(xi,xf:real;min,max:real);
const
    n = round(xf-xi)*1e3;
begin
    h:=(xf-xi)/n;
    min:=f(xi);max:=f(xi);
    for i:=1 to n do
        begin
            if f(xi+i*h)<min then min:=f(xi+i*h);
            if f(xi+i*h)>max then max:=f(xi+i*h);
        end;
    end;

```

După stabilirea valorilor minime și, respectiv, maxime se folosește următoarea secvență de cod pentru evaluarea integralei

```

program integrare;
const

```



```

    nt:=round(b-a)*1e3;
var
    x,y,i:real;
    j,interior:integer;

begin
    randomiz;
    interior:=0;
    for j:= 1 to nt do
        begin
            x:=random;
            y:=random;
            if f(x*(b-a))>y*(max-min) then interior:=interior+1;
        end;
        i:=(b-a)*(max-min)*interior/nt;
    end.

```

După evaluarea integralelor prin una dintre metodele indicate trebuiesc evaluate și erorile numerice corespunzătoare. Erorile de metodă sunt date de relațiile (35) și (38), iar erorile de rotunjire se evaluează aplicând aceeași tehnică cu cea descrisă la evaluarea erorii în cazul derivării numerice. În baza relației (32), se poate afirma că

$$\varepsilon_I = \sum_{k=0}^{n-1} \varepsilon_{I_k}, \quad (40)$$

în care ε_{I_k} este eroarea relativă asupra integralei I_k . Dacă, de exemplu, se utilizează metoda trapezului, atunci din (34) prin logaritmare și apoi diferențiere se găsește că

$$\varepsilon_{I_k} = \varepsilon_h + \frac{y_k}{y_k + y_{k+1}} \varepsilon_{y_k} + \frac{y_{k+1}}{y_k + y_{k+1}} \varepsilon_{y_{k+1}}, \quad (41)$$

unde $y_k = f(x_k)$ cu $x_k = a + (b-a)k/n = a + hk$ iar $\varepsilon_{y_k} = \Delta y_k / y_k$ eroarea relativă la evaluarea valorii funcției în punctul x_k . Utilizând tot exemplul funcției exponențiale (24) prin logaritmare și apoi diferențind se obține

$$\varepsilon_{f(x_k)} = \varepsilon_{y_k} = x_k \varepsilon_{x_k}. \quad (42)$$

Înlocuind (42) în (41) și ținând seama de expresia lui x_k rezultă

$$\begin{aligned}\varepsilon_{I_k} &= \varepsilon_h + \frac{y_k}{y_k + y_{k+1}} x_k \varepsilon_{x_k} + \frac{y_{k+1}}{y_k + y_{k+1}} x_{k+1} \varepsilon_{x_{k+1}} = \\ &= \varepsilon_h + \frac{1}{1 + e^{\frac{b-a}{n}}} x_k \varepsilon_{x_k} + \frac{e^{\frac{b-a}{n}}}{1 + e^{\frac{b-a}{n}}} x_{k+1} \varepsilon_{x_{k+1}}.\end{aligned}\quad (43)$$

Dacă se consideră că $\varepsilon_{x_k} = \varepsilon_{x_{k+1}} = k \varepsilon_h$ atunci relațiile (44) devine

$$\varepsilon_{I_k} = \left(1 + x_k + \frac{h}{1 + e^{-h}}\right) \varepsilon_h \equiv (1 + x_k) \varepsilon_h. \quad (44)$$

Substituind rezultatul (44) în (40) se găsește

$$\varepsilon_I = \sum_{k=1}^{n-1} (1 + x_k) \varepsilon_h = n \left(1 + a + h \frac{n+1}{2}\right) \varepsilon_h. \quad (45)$$

Relația (45) arată că o micșorare a pasului de integrare h conduce la scăderea erorii de metodă, conform cu (35), dar și la creșterea numărului de subintervale n , și deci implicit la creșterea a erorilor de rotunjire, conform cu (45).

Eroarea de evaluare numerică a integralei se definește ca suma erorilor de rotunjire și de metodă.

Fie $\varepsilon = \max(\varepsilon_{I_1}, \varepsilon_{I_2})$, unde ε_{I_1} și ε_{I_2} sunt erorile relative de evaluare numerică a integralelor respective. Se admite că unu-forma este o diferențială totală exactă, pe domeniul considerat, dacă

$$|I_1 - I_2| \leq \varepsilon. \quad (46)$$

2.3 Metoda numerică de construire a suprafețelor integrale

Metoda Mayer [6,21,38] oferă un procedeu de construire a soluțiilor ecuației Pfaff (3) asociate unei unu-forme diferențiale (2). În continuare s-au considerat numai unu-forme de trei variabile, deși metoda este aplicabilă și pentru dimensiuni superioare. Soluțiile unu-formei diferențiale, care trec prin punctul $M(x_0, y_0, z_0)$ se determină ca fiind locul geometric al intersecțiilor unu-formei cu planul care trece prin M și este paralel cu axa Oz , plan având ecuația

$$x_2 - y_0 + m(x_1 - x_0) = 0; \quad \text{cu } m \text{ număr real.} \quad (47)$$

Înlocuind (47) în expresia ecuației Pfaff (3)

$$X_1(x_1, x_2, x_3) dx_1 + X_2(x_1, x_2, x_3) dx_2 + X_3(x_1, x_2, x_3) dx_3 = 0, \quad (48)$$

se obține

$$A(x_1, x_3) dx_1 + B(x_1, x_3) dx_3 = 0, \quad (49)$$

în care

$$\begin{aligned} A(x_1, x_3) &= X_1(x_1, y_0 - m(x_1 - x_0), x_3) + m X_2(x_1, y_0 - m(x_1 - x_0), x_3), \\ B(x_1, x_3) &= X_3(x_1, y_0 - m(x_1 - x_0), x_3). \end{aligned} \quad (50)$$

Ecuția (49) se integrează prin metodele numerice uzuale (Euler, Runge-Kutta) și se obține soluția

$$x_3 = x_3(x_1, m) = x_3(x_1, x_2), \quad (51)$$

care este ecuația unei suprafețe soluție a ecuației Pfaff (48) considerate.

3. Folosirea soft-ului dedicat

Pentru un contur de integrare ca cel din figura 1 propunem în continuare următorul cod scris în MAPLE pentru verificarea olonomiei unei unu-forme:

```
a(x,y):= ;
b(x,y):= ;
I1(x):=int(b(x,y),y=y1..y2);
I2(y):=int(a(x,y),x=x1..x2);
Iabc:=subs(x=x1,I1(x))+subs(y=y2,I2(y));
Iadc:=subs(x=x2,I1(x))+subs(y=y1,I2(y));
Delta:=Iabc-Iadc;
```

După cum se observă, I1(x) evaluează integralele pe conturul (bc) sau pe (ad), iar I2(y) evaluează integralele pe contururile (ab) sau (dc). Mărima Delta reprezintă diferența dintre integralele realizate pe drumurile (abc) și respectiv (adc). Dacă Delta este nulă atunci unu-forma este olonomă. Acest cod poate fi modificat pentru evaluarea numerică a integralelor în cazul în care soluția analitică nu poate fi găsită de către pachetul MAPLE.

4. Probleme

1. Să se realizeze un program, în limbajul Turbo Pascal, pentru verificarea condiției de integrabilitate a unu-formelor diferențiale pe baza criteriului local.
2. Să se realizeze un program, în limbajul Turbo Pascal, pentru verificarea condiției de integrabilitate a unu-formelor diferențiale pe baza criteriului integral.
3. Să se compare erorile de metodă și de rotunjire în cazul aproximării derivatei prin (20) sau prin:

$$(df/dx)_{x=x_0} = (f(x_0+h) - f(x_0-h)) / (2h), \quad (53)$$

Să se reprezinte grafic dependențele $\varepsilon_{matoda} = \varepsilon_{matoda}(h)$ și respectiv $\varepsilon_{rotunjire} = \varepsilon_{rotunjire}(h)$ pe același grafic. Ce concluzii se desprind ?

4. Să se compare erorile de metodă și de rotunjire în cazul utilizării pentru evaluarea integralei a metodei trapezului, respectiv, Simpson. Să se reprezinte grafic dependențele $\varepsilon_{matoda} = \varepsilon_{matoda}(h)$ și $\varepsilon_{rotunjire} = \varepsilon_{rotunjire}(h)$ pe același grafic pentru fiecare metodă. Ce concluzii se desprind ?
5. Să se realizeze un program în limbajul Turbo Pascal pentru vizualizarea soluțiilor unu-formelor prin metoda Mayer.

METODE NUMERICE DE CONSTRUIRE A SUPRAFETELOR DE STARE. GRAFICĂ 2D ȘI 3D

1. Ecuații de stare. Suprafețe de stare

În cazul sistemelor termodinamice a căror *parametri de stare* sunt presiunea P , volumul V și temperatura T forma generală a *ecuației termice de stare* este:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1)$$

În termodinamică sunt utilizate mai frecvent următoarele ecuații termice de stare [15, 17, 18, 19, 20, 23, 30, 31, 33]:

$$PV = \nu RT, \quad (\text{ecuația gazului ideal})$$

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (\text{ecuația van der Waals})$$

$$\left(P + \frac{\nu^2 a}{V^2 T} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (\text{ecuația Berthelot}) \quad (2)$$

$$P(V - \nu b) e^{\frac{\nu a}{RTV}} = \nu RT,$$

$$\left(p + \frac{\nu^{5/2} a}{V^{5/2}} \right) (V - \nu b) = \nu RT, \quad (\text{ecuațiile Diterici})$$

$$\left(p + \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \right) (V - b) = NkT, \quad (\text{ecuația Redlich-Kwong})$$

$$p = \frac{\nu RT}{V} + \frac{B(T)}{V^2} + \frac{C(T)}{V^3} + \dots, (\text{ecuația sub forma dezvoltării de virial})$$

în care a este un coeficient care ia în calcul prezența forțelor de atracție dintre molecule iar b un coeficient, numit covolum, reprezentând volumul propriu al moleculelor dintr-un mol de gaz, $B(T)$ și $C(T)$ sunt numiți primul și, respectiv, al doilea coeficient de virial.

Reprezentând în coordonate P , V și T ecuația de stare (1) se obține o *suprafață de stare*.

Ecuațiile (2) se pot scrie și în *forma redusă*, în care, fiecare parametru de stare este înlocuit cu forma sa redusă obținută prin raportarea lui la valoarea critică [18, 19, 20, 33]. Parametrii critici se obțin din sistemul de ecuații

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0, \quad (3)$$

completat cu ecuația termică de stare corespunzătoare. Astfel, parametrii de stare se scriu

$$P = \pi P_{cr}, \quad V = \nu V_{cr}, \quad T = \tau T_{cr}, \quad (4)$$

în care P_{cr} , V_{cr} , T_{cr} reprezintă presiunea critică, volumul critic și, respectiv, temperatura critică. De exemplu, în cazul ecuației van der Waals (2b)

$$V_{cr} = 3b, \quad P_{cr} = a/(27b^2), \quad T_{cr} = (8a/(\nu R 27b)).$$

Înlocuind (4) în (2b) ecuația termică de stare van der Waals devine

$$\left(\frac{\pi}{3} + \frac{1}{\nu^2}\right)(3\nu - 1) = \frac{8\tau}{3}. \quad (5)$$

Avantajele utilizării formei reduse a ecuației termice de stare van der Waals constau în eliminarea constantelor a și b care intervin în (2b) și în identificarea punctului critic prin coordonatele (1,1,1), ceea ce permite evaluarea imediată a domeniului din spațiul stărilor în care se află la un moment dat sistemul termodinamic.

2. Metode de construire a suprafețelor de stare

2.1 Grafica 2D pentru suprafețele de stare

Reprezentare suprafețelor de stare necesită realizarea unui software pentru grafica tridimensională (3D). O cale pentru obținerea unor informații calitative legate de configurația unei suprafețe 3D o reprezintă metoda secțiunilor de nivel constant. În esență este vorba despre o grafică 2D realizată astfel:

1. se aleg doi parametri drept variabile, de exemplu (P, V) , iar al treilea, în cazul de față T , ia valoarea fixată T_1 ,
2. se reprezintă grafic izoterma T_1 ,
3. se dă lui T o nouă valoare $T_2 = T_1 + \Delta T$,
4. se reprezintă pe același grafic noua izotermă T_2 ,
5. se continuă procedeul până la epuizarea tuturor celor NT valori alese pentru izoterme.

Concret, în cazul gazului ideal, cu ecuația termică de stare (2a), trebuie avută în vedere declararea următoarelor declarații:

const

$\nu = \dots$;

$R = 8314$;

Variabilele care se vor comunica programului sunt:

var

$V_i = \dots$; {volumul inițial}

$V_f = \dots$; {volumul final}

$dV = \dots$; {incrementul pentru volum}

Desigur, exista și posibilitatea de a comunica drept variabile volumul inițial V_i , volumul final V_f și numărul de subintervale NV în care se va diviza intervalul (V_i, V_f) . Dacă s-a optat pentru primul tip de declarație atunci:

$NV := \text{trunc}((V_f - V_i)/dV)$;

în care *trunc* este funcția parte întreagă. Deoarece și temperatura este variabilă, în zona de declarare a variabilelor, vor fi menționate de asemenea temperatura inițială T_i , temperatura finală T_f și numărul de subintervale NT în care este împărțit intervalul (T_i, T_f) . Așadar, pentru fiecare dintre cele NT izoterme, se vor stoca NV valori pentru presiune obținute prin apelul funcției

function $P(v, \tau, \text{real}): \text{real}$;

begin

$P := vR\tau/v$;

end;

O cale des utilizată o constituie stocarea datelor într-un tablou, cale pe care aici nu o recomandăm deoarece, în Turbo Pascal, nu se poate face o alocare dinamică (cu dimensiune variabilă) a tablourilor. Acest neajuns este, uneori, compensat prin supradimensionarea tablourilor ceea ce conduce la rezervarea unui spațiu prea mare de memorie și chiar la depășirea stivei de lucru. Soluția propusă nu are acest neajuns deoarece alocarea memoriei se face în funcție de necesitățile efective de lucru. Secvența de program Turbo Pascal care stochează valorile presiunii în zona de alocare dinamică ar putea avea următoarea formă:

getmem ($p0$, $6*NT*NV$)

for $i := 0$ to NT do

begin

$T := T_i + i*dT$;

for $j := 0$ to NV do

begin

$V := V_i + j*dV$;

$p0^{\wedge} := v*R*T/V$;

inc($p0$, 6);

end;

end;

După cum se observă, s-a optat pentru definirea variabilei P în programul principal, deși acest lucru se poate face, așa cum s-a menționat, într-o declarație *function*. Recuperarea datelor stocate în zona dinamică (heap) se face indicând adresa de memorie la care au fost stocate acestea, cu observația că datele de tip real sunt stocate pe 6 octeți. Așadar, recuperarea datelor se va face recursiv, începând cu ultima valoare stocată dacă se indică decrementul, conform modelului următor:

```
for i:=1 to NT*Nv do
```

```
begin
```

```
  y:=p0^;
```

```
  Dec(p0,6);
```

```
end;
```

sau începând cu prima valoare stocată dacă se indică incrementul și adresa de început a zonei alocate dinamică:

```
dec(p0, 6*NT*Nv);
```

```
for l:=1 to NT*Nv do
```

```
begin
```

```
  y:= p0^;
```

```
  Inc(p0,6);
```

```
end;
```

Scalarea graficului

Pentru a respecta proporțiile, la reprezentarea grafică 2D, trebuie să se realizeze o procedură care să calculeze valoarea minimă, respectiv, maximă a variabilei stocate (în cazul de față presiunea). O astfel de procedură, care ar utiliza datele stocate deja în zona de alocare dinamică, trebuie să răspundă următoarelor cerințe:

1. să (re)aducă adresa de memorie la baza zone heap,
2. să inițializeze variabilele $P_{\min}$ și $P_{\max}$ cu prima valoare stocată în heap,
3. să compare recursiv valorile stocate cu valorile curente ale variabilelor $P_{\min}$ și $P_{\max}$ reținând, la fiecare pas, valoarea cea mai mică întâlnită în $P_{\min}$ iar pe cea mai mare în $P_{\max}$.

De asemenea, trebuie avut în vedere faptul că domeniul de variație al mărimilor fizice presiune și volum este posibil să nu coincidă cu valorile întregi ale coordonatelor grafice permise de adaptorul video implementat.

Din acest motiv este necesară scalarea adecvată a variabilelor pentru a permite încadrarea graficului în întreg ecranul. Astfel, dacă se notează cu $x_{e_{\max}}$ valoarea maximă a variabilei x suportată de adaptorul grafic, valoare ce poate fi obținută cu ajutorul funcției **getmaxx**, iar cu $y_{e_{\max}}$ valoare maximă corespunzătoare pentru variabila y , valoare ce poate fi aflată cu ajutorul funcției **getmaxy**, atunci problema se reduce la a determina transformările

$$\begin{aligned}(V_i, V_f) &\xrightarrow{f} (0, x_{e_{\max}}), \\ (P_{\min}, P_{\max}) &\xrightarrow{g} (0, y_{e_{\max}}).\end{aligned}$$

Funcțiile de scalare f și g sunt arbitrare dar, o formă des utilizată pentru acestea este cea liniară (aceasta și pentru că o transformare liniară nu deformează graficul). Astfel, dacă f este liniară atunci ea are expresia

$$f(V) = \alpha V + \beta, \quad (6)$$

în care α și β sunt constante ce se determină din condițiile

$$\begin{aligned}\alpha V_i + \beta &= 0, \\ \alpha V_f + \beta &= x_{e_{\max}}.\end{aligned} \quad (7)$$

Rezolvând sistemul de ecuații (7) se găsește că

$$x_e = \text{round}((V - V_i) x_{e_{\max}} / (V_f - V_i));$$

în care x_e este valoarea în pixeli corespunzătoare volumului V (variabilei independente în general), **round** este funcția din unitul System care face conversia variabilelor reale în variabile întregi prin rotunjire. Impunând condiții similare pentru scalarea celeilalte variabile rezultă

$$y_e = \text{round}(y_{e_{\max}} - (P - P_{\min}) y_{e_{\max}} / (P_{\max} - P_{\min})),$$

în care y_e reprezintă valoarea în pixeli corespunzătoare presiunii P (adică variabilei dependente). Desigur, se pot utiliza și alte expresii pentru funcțiile de scalare, de exemplu logaritmice, hiperbolice, etc.

2.2. Grafica 3D pentru suprafețele de stare

Una dintre metodele utilizate pentru reprezentarea grafică a suprafețelor 3D o reprezintă proiecția axonometrică. În principiu, este vorba despre o proiecție paralelă, deoarece punctele proiecției se obțin prin intersectarea unui fascicul de drepte paralele, dus prin punctele obiectului 3D, cu planul de proiecție. Direcția fascicolului de drepte se numește direcție de proiecție. Dintre toate proiecțiile axonometrice mai utilizată este aceea în care axa Oz este orientată la 45° față de axa Ox . Relațiile de proiecție sunt:

$$\begin{aligned}x_{plan} &= x + z \sqrt{2}/4, \\y_{plan} &= y + z \sqrt{2}/4,\end{aligned}\quad (8)$$

unde (x, y, z) sunt coordonatele unui punct $M(x, y, z)$ al obiectului 3D, (x_{plan}, y_{plan}) sunt coordonatele din planul de proiecție corespunzătoare unui punct $M(x, y, z)$ al obiectului 3D. Aceste relații sunt cazuri particulare ale expresiilor generale care dau coordonatele proiecției axonometrice a punctului $M(x, y, z)$ în planul $x_{plan}Oy_{plan}$:

$$\begin{aligned}x_{plan} &= x \cos \alpha + y \cos \beta + z \cos \gamma, \\y_{plan} &= x \sin \alpha + y \sin \beta + z \sin \gamma,\end{aligned}\quad (9)$$

în care α, β, γ sunt unghiurile măsurate, în sens trigonometric, între axa de proiecție Ox_{plan} și axele Ox, Oy respectiv Oz . Practic se procedează ca și în cazul metodei secțiunilor de nivel constant, adică:

1. se împarte intervalul (V_i, V_f) în NV subintervale și intervalul (T_i, T_f) în NT subintervale,
2. se evaluează presiunea P în fiecare dintre cele $NT \cdot NV$ puncte și se stochează datele prin una dintre metodele cunoscute,
3. se evaluează și se stochează coordonatele corespunzătoare din planul de proiecție ales utilizând relațiile (9),
4. se scalează coordonatele din planul de proiecție ales prin metoda menționată la grafica 2D, considerând că planul de proiecție este ecranul monitorului.

3 Utilizarea soft-ului dedicat

Există o serie de programe utilitare, disponibile și prin Internet (shareware), care pot realiza grafică 2D sau 3D. Utilizarea unui astfel de software ridică mai multe probleme:

- în general este necesară obținerea dreptului de autor (copyright-ul) prin cumpărarea produsului, afară de cazul în care programele sunt disponibile cu mențiunea *free copy*,
- în general aceste programe sunt realizate pentru a rula pe stații de mare capacitate (SUN, ALPHA) sau PC-uri performante având un minim de resurse hardware (procesor PENTIUM, cel puțin 16 Mb RAM, coprocesor matematic, drivere speciale pentru high resolution, accelerator grafic, etc.),
- fiind pachete de programe dedicate manipularea lor presupune o perioadă de exercițiu pentru învățarea procedurilor de lucru.

Desigur există și avantaje:

- Lucrând sub WINDOWS, sau X-WINDOWS, manipularea datelor și programelor se poate face prin tehnica meniurilor (specifică mediului WINDOWS). Aceasta permite practic dezvoltarea unei aplicații chiar și de către un nespecialist în domeniul limbajelor de programare.
- Mediul de programare oferă facilități de utilizare cum ar fi procesare paralelă, salvarea rezultatelor (grafice) în diverse forme (BMP, PCX, PS, EPS), prelucrare fișierelor de date în format REAL, TEXT, selectarea driverelor grafice și a porturilor de achiziții de date prin meniuri, prelucrarea și procesarea semnalelor în timp real, etc.

Dintre mediile de programare integrate des utilizate menționăm MATHEMATICA și MAPLE sub WINDOWS pentru calcul simbolic, numeric, grafică, etc., EXCEL și ORIGIN pentru prelucrări și achiziții de date, MATLAB sub WINDOWS care are performanțe grafice similare cu MATHEMATICA. În continuare este prezentat programul care rulat sub MATLAB permite realizarea graficii 3D pentru ecuația redusă Van der Waals:

```
v..1:01:5;  
t..1:01:5;  
[X,Y]=mesh(v,t);  
Z=(8*Y)/(3*X-1)-3/(X*X);  
meshgrid(X,Y,Z);  
view[185,15];  
grid on;
```

Acest program poate fi scris cu orice editor de texte care face export fișiere ASCII: NORTON-EDITOR, DOS-EDIT, WRITE, NOTEPAD, etc.

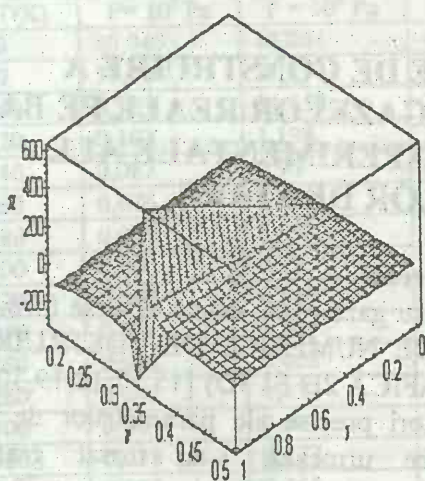
Graficele corespunzătoare ecuațiilor de stare au fost obținute cu următoarele coduri sursă scrise în MAPLE

```
with(plots):  
plot3d(8*t/(3*v-1)-3/v/v,t=0...1,v=0.175..0.5,axes=boxed);
```

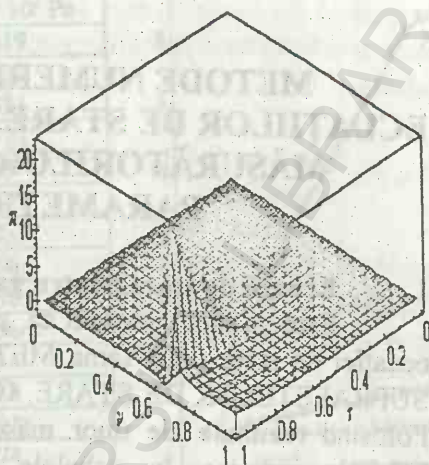
pentru ecuația van der Waals în coordonate reduse și, respectiv

```
with(plots):  
a=3;  
plot3d(v/(a*(v-1)+1)*exp(a*(1-1/t/v)),t=0.01..1,v=0.01..1,axes=boxed);
```

pentru ecuația Diterici în coordonate reduse.



a)



b)

Figura II.1. Reprezentarea suprafeței de stare van der Waals (a) și Diterici (b)

4. Probleme

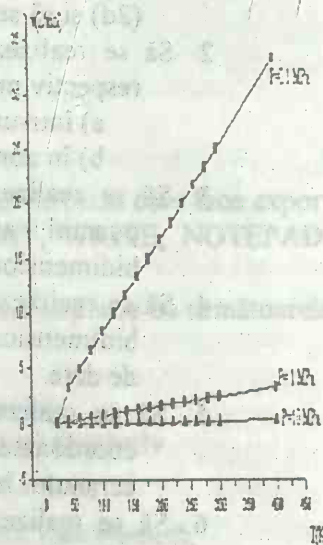
1. Să se determine parametrii critici pentru ecuațiile de stare (2c) și (2d) și să se scrie aceste ecuații în formă redusă.
2. Să se realizeze o procedură care să determine valorile minime respectiv maxime ale unui șir numeric stocat:
 - a) într-un tablou,
 - b) în zona de memorie dinamică.
3. Să se realizeze o procedură, eventual combinată cu cea de la punctul anterior, care să permită reprezentarea grafică bidimensională în coordonate liniare a două seturi de date.
4. Să se realizeze o procedură care să permită reprezentarea grafică bidimensională în coordonate liniar - logaritmice a două seturi de date.
5. Să se realizeze o procedura de conversie axonometrică de la coordonatele 3D ale unui punct obiect la coordonate 2D ale ecranului în reprezentare liniară.
6. Să se realizeze programul de grafică 2D prin secțiuni de nivel constant.
7. Să se realizeze programul de grafică 3D prin proiecție axonometrică.

METODE NUMERICE DE CONSTRUIRE A ECUAȚIILOR DE STARE A GAZELOR REALE PE BAZA MĂSURĂTORILOR EXPERIMENTALE ALE PARAMETRILOR DE STARE

1. Ecuatii de stare pentru gaze reale

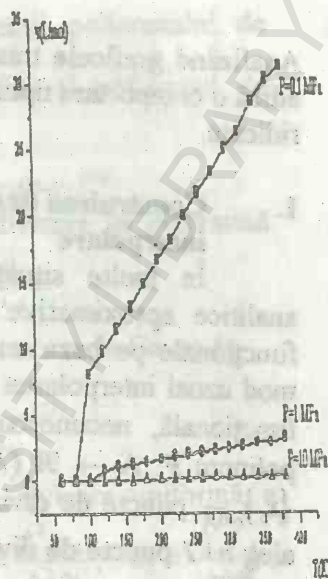
Este un fapt cunoscut că, pentru gaze reale, există diverse forme ale ecuației de stare (vezi tema METODE NUMERICE DE CONSTRUIRE A SUPRAFETELOR DE STARE. GRAFICĂ 2D ȘI 3D) [15,17,18,19,30,33]. Folosind rezultate ale unor măsurători precise ale parametrilor de stare [22,23], indicate în tabelele care urmează, s-au trasat graficele corespunzătoare ale dependenței volumului specific de temperatură (prin volum specific aici se înțelege cantitatea μ/ρ , unde ρ este densitatea gazului iar μ este masa lui molară). Dacă gazul ar fi ideal atunci ecuația de stare s-ar scrie $\mu/\rho = RT/P$, în care R este constanta universală a gazelor, T este temperatura absolută iar P este presiunea gazului. După cum se observă, la $P = \text{const.}$ volumului specific depinde liniar de temperatură.

T(K)	μ/ρ (L/mol)		
	$P = 10^5$ Pa	$P = 10^6$ Pa	$P = 10^7$ Pa
20	35,278	35,852	39,669
40	0,305	3,608	31,344
60	0,201	2,098	21,273
80	0,151	1,523	14,83
100	0,12	1,204	11,417
120	0,1	0,999	9,357
140	0,086	0,854	7,969
160	0,075	0,747	6,963
180	0,067	0,663	6,195
200	0,06	0,597	5,588
220	0,055	0,543	5,094
240	0,05	0,498	4,683
260	0,046	0,46	4,336
280	0,043	0,427	4,038
300	0,04	0,399	3,78
400	0,03	0,299	2,869



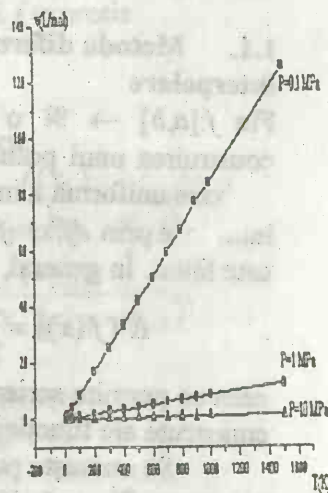
Tabelul III.1. Volumul specific măsurat la diferite temperaturi pentru hidrogenul molecular (H_2). Se observă în figura alăturată dependența volumului specific de temperatură

T(K)	μ/ρ (L/mol)		
	P = 10^5 Pa	P = 10^6 Pa	P = 10^7 Pa
60	40,049	40,084	40,419
80	37,204	37,254	37,727
100	0,123	34,153	34,881
120	0,102	1,198	31,721
140	0,087	0,95	27,89
160	0,076	0,802	22,379
180	0,067	0,698	13,232
200	0,06	0,62	8,666
220	0,055	0,559	6,868
240	0,05	0,509	5,836
260	0,046	0,468	5,134
280	0,043	0,433	4,613
300	0,04	0,403	4,205
320	0,038	0,377	3,874
340	0,035	0,355	3,598
360	0,033	0,355	3,363
380	0,032	0,317	3,161



Tabelul III.2. Volumul specific măsurat la diferite temperaturi pentru oxigenul molecular (O_2). Se observă în figura alăturată dependența volumului specific de temperatură

T(K)	μ/ρ (L/mol)		
	P = 10^5 Pa	P = 10^6 Pa	P = 10^7 Pa
4	32,477	38,21	51,978
5	2,935	35,818	51,118
10	1,238	15,378	46,872
20	0,602	6,067	37,092
50	0,24	2,353	19,192
100	0,12	1,186	10,525
200	0,06	0,597	5,605
300	0,04	0,399	3,829
400	0,03	0,3	2,908
500	0,024	0,24	2,344
600	0,02	0,2	1,963
700	0,017	0,172	1,689
800	0,015	0,15	1,481
900	0,013	0,133	1,32
1000	0,012	0,12	1,189
1500	0,008	0,08	0,797



Tabelul III.3. Volumul specific măsurat la diferite temperaturi pentru heliu (He_4) - vezi graficul alăturat

Analizând graficele trasate se poate trage concluzia că dependența liniară, adică o comportare tipică de gaz ideal, apare pentru temperaturi suficient de ridicate.

1. Construirea dependențelor funcționale pe baza funcțiilor de interpolare

În multe situații concrete se impune determinarea expresiilor analitice aproximative pentru interpolarea/extrapolarea unei dependente funcționale pe baza unor date experimentale obținute prin măsurători. În mod uzual interpolarea se poate realiza prin polinoame. Astfel, dependența funcțională, necunoscută apriori, $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ se aproximează cu un polinom $F: A \rightarrow \mathbb{R}$ ($A \supseteq [a, b]$) care satisface condițiile $F(x_i) = f(x_i)$ cu $\{x_i\}_{i=0, \dots, n}$ puncte de diviziune ale intervalului $[a, b]$. Este evident că dacă se aleg $n+1$ puncte de diviziune în care sunt date valorile experimentale $f(x_i)$; $i = 0, \dots, n$, atunci polinomul de aproximare F de grad n are coeficienții unic determinați. Faptul că polinomul de aproximare coincide cu funcția de aproximat în $n+1$ puncte nu înseamnă că o aproximează bine. Se impune definirea unui criteriu în baza căruia să se poată aprecia acuratețea aproximării [4,6,8,14,21].

1.1. Metoda diferențelor finite pentru construirea polinoamelor de interpolare

Fie $f: [a, b] \rightarrow \mathbb{R}$ o funcție necunoscută apriori pentru care se caută construirea unui polinom de interpolare și $x_i = a + ih$, $h = (b-a)/n = \Delta x$ o divizare uniformă a intervalului $[a, b]$. Se definește diferența finită de ordinul n în x prin $\Delta^n f(x) = f(x + \Delta x) - f(x)$. Se poate verifica imediat că operatorul Δ este liniar. În general, are loc relația

$$\Delta^n (f(x)) = \sum_{k=1}^n (-1)^k C_n^k f(x + (n-k)\Delta x),$$

ceea ce permite scrierea diferențelor finite de ordinul n cu ajutorul valorilor cunoscute ale funcției în punctele de divizare x_i .

Se numește putere generalizată a lui x produsul

$$x^{[n]} = x(x-h)(x-2h) \dots (x-(n-1)h); \quad h > 0, \quad n \in \mathbb{N}.$$

Polinomul de interpolare Newton de speța întâi se definește pe baza valorilor $f(x_i) = y_i$ cunoscute în punctele de divizare uniformă astfel [6,8,21]:

$$P_n(x) = a_0 + a_1(x-x_0)^{[1]} + a_2(x-x_0)^{[2]} + \dots + a_n(x-x_0)^{[n]}.$$

Impunând condițiile $P_n(x_i) = y_i$ se obțin coeficienții polinomului de interpolare $a_k = \frac{\Delta^k y_0}{h^k k!}$. De asemenea, se poate defini și polinomul de interpolare Newton de speța a doua

$$P_n(x) = a_0 + a_1(x-x_0)^{[1]} + a_2(x-x_0)^{[2]} + \dots + a_n(x-x_0)^{[n]}.$$

Folosind condițiile de coincidență în punctele de divizare se determină coeficienții polinomului după relația [6,8,21]: $a_k = \frac{\Delta^k y_{n-k}}{h^k k!}$.

Pe lângă polinoamele Newton se folosesc și polinoamele Gauss de interpolare

$$P_{2n}(x) = a_0 + a_1(x-x_0)^{[1]} + a_2(x-x_0)^{[2]} + a_3(x-x_1)^{[3]} + \dots + a_{2n}(x-x_{n+1})^{[2n]}.$$

Folosind valorile cunoscute în cele $2n$ puncte de divizare uniformă a intervalului se obțin coeficienții $a_1 = \frac{\Delta y_0}{h}$, $a_2 = \frac{\Delta^2 y_{-1}}{h^2 2!}$, $a_3 = \frac{\Delta^3 y_{-1}}{h^3 3!}$, $a_4 = \frac{\Delta^4 y_{-1}}{h^4 4!}$, ..., $a_{2n} = \frac{\Delta^{2n} y_{-1}}{h^{2n} (2n)!}$.

1.2. Metoda diferențelor divizate. Polinomul de interpolare Lagrange
Se numește diferență divizată de ordinul întâi a funcției f expresia

$$f[x_{k-1}, x_k] = \frac{f(x_k) - f(x_{k-1})}{x_k - x_{k-1}}, \quad k = \overline{0, n}.$$

Diferența divizată de ordinul doi se definește prin

$$f[x_{k-2}, x_{k-1}, x_k] = \frac{f[x_{k-1}, x_k] - f[x_{k-2}, x_{k-1}]}{x_k - x_{k-2}} = \frac{f(x_k)}{(x_k - x_{k-2})(x_k - x_{k-1})} + \frac{f(x_{k-1})}{(x_{k-1} - x_{k-2})(x_{k-1} - x_k)} + \frac{f(x_{k-2})}{(x_{k-2} - x_k)(x_{k-2} - x_{k-1})},$$

s.a.m.d.

Polinomul de interpolare de tip Lagrange se definește prin

$$P_n(x) = f(x_0) + f[x_0, x_1](x-x_0) + f[x_0, x_1, x_2](x-x_0)(x-x_1) + \dots + f[x_0, x_1, \dots, x_n](x-x_0)(x-x_1) \dots (x-x_{n-1}).$$

Ca observație generală trebuie precizat că polinoamele de interpolare nu converg la funcția pe care o aproximează [6,8,21].

1.3. Interpolare prin funcții spline

Rezolvarea problemei convergenței uniforme a funcțiilor de interpolare la funcția de aproximat se poate face prin metoda funcțiilor spline. În esență se propune aproximarea prin funcții elementare pe subintervale.

Funcția $s:[a,b] \rightarrow \mathbb{R}$ care se confundă pe fiecare subinterval cu funcția "sablon" aleasă (polinom de gradul doi, trei, etc.) și care satisface condiții precizate în punctele de joncțiune se numește funcție spline.

Ca exemplu de construire a funcțiilor spline fie cazul polinomului de ordinul doi (spline parabolice). Se consideră așadar funcționala $s(f)(x) \in \mathcal{P}_2$ unde $\mathcal{P}_2$ este mulțimea polinoamelor de gradul doi cu coeficienți reali. Se notează cu $x_i = x_0 + ih$ divizarea uniformă a intervalului $[a,b]$ și cu $x_i^* \in (x_{i-1}, x_i)$ mulțimea nodurilor spline funcției având $x_0^* = x_0 = a$ și cu $x_{n+1}^* = x_n = b$.

Funcția $s(f)$ cu proprietățile (a) $s(f)(x) \in \mathcal{P}_2$; (b) $s(f) \in C_{[a,b]}^1$; (c) $s(f)(x_i) = f(x_i)$; $i = 0, n$, definește funcția spline de interpolare pentru f . Concret, funcția spline parabolică are expresia

$$s(f)(x) = \overline{f(x_i)} + m_i(x-x_i) + c_i(x-x_i)^2 + d_i(x-x_{i+1}^*)^2,$$
 pe $[x_i, x_{i+1}]$; $i = 0, n-1$ în care coeficienții sunt

$$d_i = \left[f(x_{i+1}) - f(x_i) - \frac{m_i + m_{i+1}}{2} \right] \frac{x_{i+1} - x_i}{(x_{i+1} - x_{i+1}^*)(x_i - x_{i+1}^*)},$$

$$c_i = \frac{m_{i+1} - m_i}{2(x_{i+1} - x_i)} - \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{(x_{i+1} - x_i)(x_i - x_{i+1}^*)} + \frac{m_{i+1} + m_i}{2(x_i - x_{i+1}^*)},$$

unde s-a ținut seama de condițiile $s(f)(x_i) = f(x_i)$; $s'(f)(x_i) = m_i$ și $s''(f)(x_{i+1}^*) = s''(f)(x_i + 0)$. Convergența procesului de interpolare este slab influențată de alegerea poziției nodurilor spline și puternic influențată de condițiile la limită suplimentare.

În mod similar se pot construi funcții spline cubice sau de grad mai mare. Avantajul funcțiilor de interpolare spline cubice este acela că dacă șirul divizării uniforme converge în normă la zero atunci șirul spline-urilor cubice de interpolare converge uniform la funcția aproximată (ceea ce nu se întâmplă totdeauna pentru spline-uri parabolice) [6,8,21].

2. Folosirea soft-ului dedicat

Evaluarea coeficienților polinoamelor de interpolare este deosebit de facilă,

motiv pentru care toate pachetele de programe care include prelucrări de date experimentale au implementați algoritmi pentru interpolări/extrapolări. Graficele din această lucrare au fost realizate cu pachetul ORIGIN. Pentru a manipula programul de interpolare se efectuează următoarele operații:

- Se introduc datele experimentale (vom lua ca exemplu datele din Tabelul 1 referitoare la hidrogen),
- Se deschide meniul **View/Toolbars** și se activează opțiunea **2D Graphs**. Aceasta permite manipularea mai comodă a meniului pentru grafica 2D,
- Se va selecta pe rând fiecare coloană cu date experimentale introduse și se va defini tipul de variabilă (independentă X, dependentă Y sau Z) cu ajutorul butoanelor activate anterior. Același efect îl are folosirea unui dublu clic cu mouse-ul pe coloana de date experimentale, cu diferența că se deschide astfel un meniu care include opțiuni pentru stabilirea numelui coloanei, tipul variabilei reprezentate, formatul numeric, dimensiunile fonturilor, etc.).
- Se vor selecta coloanele pentru care se dorește realizarea graficului. Întotdeauna trebuie selectate cel puțin două coloane de date și, obligatoriu, una este setată ca variabilă independentă (X) iar celelalte ca variabile dependente (Y) și/sau (Z). De exemplu, în cazul tabelului 1 am introdus patru coloane de date experimentale notate $T(X)$ - adică variabila independentă temperatura - și trei coloane setate ca variabile dependente notate $P01(Y)$, $P1(Y)$ și $P10(Y)$ pentru a indica parametrul menținut constant (P-presiunea) iar cifra indică valoarea, în MPa, a parametrului.
- Pentru realizarea graficului se deschide meniul **Plot/Scatter** și graficul este desenat într-o fereastră suplimentară deschisă automat de program. Pentru grafica 2D există mai multe opțiuni, de exemplu **Plot/Line** care trasează o linie continuă prin punctele date sau **Plot/Line+Symbol** care este utilă în special când se trasează mai multe grafice în același sistem de coordonate deoarece, fiecare set este reprezentat cu simboluri adecvate și unite cu linie continuă de culoare diferită. Aceleași operații se pot efectua, fără a mai deschide meniul **Plot**, prin apăsarea butoanelor permanente aflate în partea stângă-jos a ferestrei principale în mediul ORIGIN.
- Odată cu trasarea graficului în meniul **Analysis** sunt activate opțiunile **Fit Linear**, **Fit Polynomial**, **Fit Exponential Decay**, **Fit Exponential Growth**, etc. Aceste opțiuni permit stabilirea, așa cum le spune și numele, a tipului curbei de interpolare dorite. Mai mult, opțiunea **Fit Nonlinear**

permite utilizatorului să definească expresia analitică a familiei curbelor de interpolare rămânând ca programul să returneze valorile parametrilor pentru setul curent de date experimentale.

- Aspectul graficelor din figura III.1 sugerează o curbă de interpolare liniară. Rezultatele sunt sistematizate în tabelul următor $\mu/\rho = a + b \cdot T$

P (MPa)	a (L/mol)	b (L/mol K)	R	SD
0.1	-1,27333+0,82126	1,85055+0,08493	0,98557	1,56608
1	-0,13916+0,08035	0,18681+0,00831	0,98643	0,15322
10	-0,00842+0,0081	0,0192+8,37696E-	0,98694	0,01545

în care R este coeficientul de corelație iar SD este deviația standard definită

ca $SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$, în care $\bar{x}$ este valoarea medie a setului de date

x_i .

Se observă că dacă se scrie ecuația de stare sub forma dezvoltării de virial

$$\frac{Pv}{kT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots,$$

unde $v = V/N$ atunci aceasta poate fi rescrisă cu ajutorul volumului specific dat în tabelele anterioare astfel

$$\left(\frac{\rho}{\mu}\right)^{-1} = \frac{\mu RT}{P} \left(1 + B(T)\mu N_A \frac{\rho}{\mu} + \dots\right),$$

Se observă, comparând relația de interpolare liniară stabilită și ultima ecuație că se poate considera $b = \frac{\mu R}{P}$ și $a = \frac{\mu RT}{P} \left(B(T)\mu N_A \frac{\rho}{\mu} + \dots\right)$. Într-

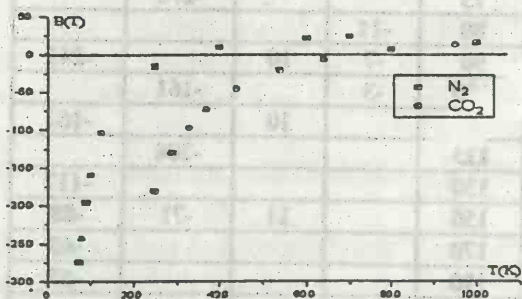
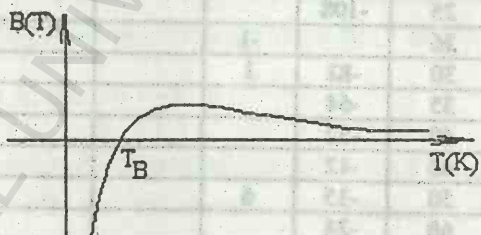
adevăr, valoarea pantei dreptei b este în foarte bună concordanță cu datele experimentale. Coeficientul a include contribuțiile tuturor coeficienților de virial $B(T)$, $C(T)$, etc. Pentru a avea o imagine clară asupra ordinilor de mărime ale acestor contribuții la ecuația de stare a gazului real în cele ce urmează vom determina primul coeficient de virial din valorile obținute anterior prin interpolare pentru coeficientul a în ipoteza că ceilalți coeficienți de virial sunt neglijabili. Acest rezultat va fi ulterior comparat cu datele experimentale [18,22,23,33] disponibile în literatura de specialitate asupra expresiei primului coeficient de virial.

Folosind date experimentale din [22,23], transcrise în tabelul 4 s-au obținut graficele dependenței de temperatură ale primului coeficient de virial în figura III.4.

4. Probleme

1. Să se realizeze programul în Turbo-Pascal pentru calculul coeficienților polinomiali pentru polinomul de interpolare Newton.
2. Să se realizeze programul în Turbo-Pascal pentru calculul coeficienților polinomiali pentru polinomul de interpolare Lagrange.
3. Ecuația de virial este preferată pentru densități moderate ale gazului. Comportarea calitativă a celui de-al doilea coeficient de virial este de forma celei din figura III.4 în care s-a notat cu T_B temperatura Boyle. Să se realizeze un program pentru interpolarea datelor experimental din tabelul III.4 pentru N_2 și CO_2 și să se determine temperaturile Boyle corespunzătoare.

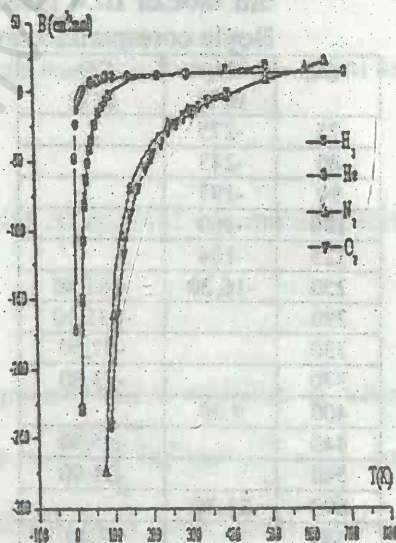
T(K)	N_2 B(T)	CO_2 B(T)
75	-275	
80	-243	
90	-197	
100	-160	
125	-104	
250	-16,20	-181,80
290		-131,10
330		-97,50
370		-73,80
400	9,00	
440		-45,90
540		-21,90
600	21,30	
640		-7,40
700	24,00	
800		6,00
950		13,00
1000		14,60



Tabel III. 4. Date experimentale pentru variația cu temperatura a celui de-al doilea coeficient de virial. În figura III.4 a (sus) se observă comportarea calitativă a acestui coeficient de virial iar în figura III.4 b (jos) s-au trasat graficele pentru datele din tabelul alăturat cu ajutorul pachetului de programe ORIGIN

4. Să se construiască grafic și să se obțină polinomul de interpolare de ordin cel puțin doi care aproximează dependența de temperatură a primului coeficient de virial folosind ecuația de virial și dependența experimentală a volumului molar specific în raport cu temperatura. Să se compare rezultatul cu datele obținute prin măsurare directă asupra variației cu temperatura a primului coeficient de virial (vezi tabelul III.5).

T (K)	H ₂	He	N ₂	O ₂
2		-172		
6		-48		
10		-24		
14		-13		
15	-230			
18		-7		
20	-151			
22		-3		
25	-108			
26		-1		
30	-82	1		
35	-64			
40	-52			
45	-42			
50	-35	6		
60	-24			
70	-16	8		
75			-274	
80	-11			
90	-7	10		-241
100	-3		-161	
		10		-161
125			-104	
130				-117
150		11	-71	-88
170				-69
190				-55
200			-49	
210				-44
225	11		-34	
230				-36
250			-24	-29
270				-23
290				-18



300		12	-15	
310				-14
330				-10
350				-7
400	15		-4	-1
500	18		9	
600			16	
650			21	
700		13		

Tabel III.5. Date experimentale pentru dependența de temperatură a primului coeficient de virial. În figură se observă că pentru temperaturi suficient de mari primul coeficient de virial tinde să se anuleze. Aceasta conduce la o comportare de tip gaz ideal pe un domeniu relativ îngust de temperatură. Din figură se observă că hidrogenul și heliul au cel mai larg domeniu de temperaturi în care se comportă similar unui gaz ideal

VERIFICAREA NUMERICĂ A LEGILOR TERMODINAMICII RADIAȚIEI TERMICE DE ECHILIBRU

1. Elemente de termodinamica radiației termice de echilibru

Un corp absolut negru este caracterizat de proprietatea că este capabil să absoarbă tot spectrul de radiație electromagnetică. Se poate imagina un astfel de corp ca fiind o incintă izolată adiabatic, prevăzută cu un mic orificiu, având pereții perfect reflectorizanți. În incintă se stabilește un regim staționar, în care fluxul energetic emis este egal cu cel absorbit. Radiației din incintă, aflată la echilibru termodinamic, i se asociază o temperatură, numită temperatura radiației. Dacă dimensiunile geometrice ale incintei sunt mari comparativ cu lungimea de undă a radiației atunci radiația din incintă este izotropă. Notând cu U energia radiată în întreaga incintă de volum V , se numește densitate de energie

$$u = \frac{U}{V} = \int_0^{\infty} \rho(\nu, T) d\nu, \quad (1)$$

unde $\rho(\nu, T)$ energia radiației corpului absolut negru aflat la temperatura T corespunzătoare intervalului de frecvențe $(\nu, \nu + d\nu)$, numită *densitate spectrală de energie*.

Pentru corpul absolut negru densitatea de energie internă, u , este o funcție numai de temperatură [13,15,17,27,33].

În electrodinamică se stabilește că presiunea radiației electromagnetice este dată de relația

$$P = u/3. \quad (2)$$

Ecuatia fundamentală a termodinamicii proceselor de echilibru se scrie

$$TdS = dU + PdV, \quad (3)$$

în care T este temperatura radiației, S este entropia, U este energia radiației, P este presiunea radiației și V este volumul incintei. Din (3) se observă că

$$dU = TdS - PdV, \quad (4)$$

care conduce la

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P. \quad (5)$$

În baza proprietăților iacobienilor și folosind iacobianul fundamental

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(P, V)} = 1, \quad (6)$$

se obține

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, T)} = \frac{\partial(S, T)}{\partial(V, P)} \frac{\partial(V, P)}{\partial(V, T)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (7)$$

Înlocuind relația (7) în (1) rezultă ecuația energiei

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \quad (8)$$

Înlocuind relațiile (2) și (5) în (8) se obține

$$T du/dT = 4u, \quad (9)$$

care, prin integrare, conduce la legea Stefan-Boltzmann

$$u = \sigma T^4, \quad (11)$$

unde σ este constanta Stefan - Boltzmann. Înlocuind (11) în ecuația fundamentală a termodinamicii (3) rezultă:

$$TdS = d(\sigma T^4 V) + (\sigma T^4/3)dV = 4V\sigma T^3 dT + (4\sigma T^4/3)dV, \quad (12)$$

de unde prin integrare

$$S = 4\sigma VT^3/3. \quad (13)$$

Prin contribuțiile lui Planck și Einstein s-a stabilit expresia pentru densitatea spectrală de radiație [13,15,19,33]:

$$\rho(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (14)$$

în care h este constanta Planck, c este viteza luminii în vid, k este constanta Boltzmann, ν este frecvența radiației electromagnetice, T este temperatura radiației. Derivând (14) în raport cu ν , pentru T fixat, se găsește că maximum densității spectrale de energie se deplasează conform legii Wien [13,15,17,19,31,33]

$$\nu_{\max} \sim T, \quad (15)$$

unde $\nu_{\max}$ este frecvența corespunzătoare maximumului distribuției densității spectrale de energie.

2. Analiza numerică aplicată la radiația termică de echilibru

Scopurile lucrării de față sunt:

- realizarea reprezentării grafice a dependenței densității spectrale de energie în funcție de frecvență pentru diferite valori ale temperaturii folosind grafica 2-D sau 3-D.
- verificarea legii Stefan-Boltzmann prin integrarea relației (14).
- verificarea legii Wien de deplasare a maximumului spectral.

2.1 Reprezentarea grafică a densității spectrale de energie

Pentru acest scop se folosesc programele deja realizate la lucrarea *Ecuatii și suprafețe de stare*.

2.2 Verificarea legii Stefan-Boltzmann

Aceasta se realizează prin integrarea numerică a densității spectrale de energie din relația (14), pentru o valoare fixată a temperaturii. Pentru integrarea numerică se pot utiliza algoritmi descriși în lucrarea **STUDIUL UNUI- FORMELOR DIFERENȚIALE**. O atenție deosebită trebuie acordată faptului că integrala densității spectrale de energie este improprie. În cazul de față este recomandat ca în (14), înainte de integrare, să se efectueze schimbarea de variabilă $h\nu/(kT) = x$. Astfel, densitatea de energie se scrie

$$u(T) = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (16)$$

După obținerea unei valori a integralei se repetă calculele cu altă valoare pentru temperatura radiației. În final, se reprezintă grafic dependența densității de energii u funcție de T^4 .

Deoarece, conform cu (11), se estimează o dependență liniară între mărimile indicate pentru a verifica această ipoteză se recurge la calculul de regresie liniară. Primul pas îl constituie verificarea ipotezei de corelație. Astfel, setul de date y_i este corelat cu setul de date x_i cu $i = 1, 2, \dots, n$ unde n este numărul de date experimentale dacă coeficientul de corelație este semnificativ diferit de zero. Coeficientul de corelație se definește prin

$$r = \mu / (\sigma_x \sigma_y), \quad (17)$$

în care

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 - \bar{x}^2, \quad \sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 - \bar{y}^2, \quad \mu = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y}. \quad (18)$$

Coeficientul de corelație satisface relația $-1 \leq r \leq 1$ și dacă acesta este diferit de zero se poate aprecia că între date există o corelație liniară. Dacă valoarea coeficientului de corelație este apropiată de zero trebuie evaluat raportul de corelație care dă o indicație calitativă a unei posibile corelații neliniare între date. Deviația standard a coeficientului de corelație liniară este

$$\sigma_r = (1-r^2)/(n-1), \quad (19)$$

în care n este numărul de perechi de valori (x_i, y_i) . Astfel, dacă $|r| \approx 1$ între mărimile X și Y se estimează o corelație liniară exprimabilă analitic prin

$$Y = aX + b, \quad (21)$$

în care a și b sunt coeficienți încă nedeterminați. Determinarea coeficienților se face impunând condiția ca suma pătratelor abaterilor valorilor estimate prin (21), adică $ax_k + b$, și cele determinate prin măsurătoare, adică y_k , să fie minimă. Condițiile de minim asupra sumei pătratelor abaterilor

$$S = \sum_{k=1}^n (ax_k + b - y_k)^2, \quad (22)$$

conduc la

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial a} &= 2 \sum_{k=1}^n (ax_k + b - y_k) x_k = 0, \\ \frac{\partial S}{\partial b} &= 2 \sum_{k=1}^n (ax_k + b - y_k) = 0. \end{aligned} \quad (23)$$

Rezolvând sistemul de ecuații liniare (23) se obțin coeficienții

$$a = \frac{\mu}{\sigma_x^2}, \quad b = \bar{y} - a\bar{x}, \quad (24)$$

în care

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i. \quad (25)$$

2.3 Verificarea legii lui Wien

Maximul densității spectrale de energie, pentru o temperatură dată, se găsește din condiția:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right)_T = 0, \quad (26)$$

care, dacă se are în vedere relația (14), conduce la ecuația transcendentă

$$e^x = 3/(3-x), \quad (27)$$

în care $x = hv/(kT)$. Din această ultimă relație se deduce că

$$v_{max} = T k x/h \sim T, \quad (28)$$

așa cum prevede legea Wien de deplasare a maximumului spectral. Pentru verificarea legii Wien trebuie rezolvată ecuația transcendentă (27). În acest scop se poate folosi metoda înjumătățirii intervalului.

Fie funcție $f: [a, b] \rightarrow R$. Se cere rezolvarea (numerică) a ecuației

$$f(x)=0. \quad (29)$$

Dacă $f(a)f(b) < 0$ ecuația (29) are cel puțin un zero pe intervalul (a,b) . Metoda înjumătățirii intervalului permite construirea unui șir convergent de aproximații succesive ale soluției ecuației (29). Algoritmul metodei înjumătățirii intervalului este următorul

- se calculează $f((a+b)/2)$,
- dacă $f((a+b)/2) = 0$ atunci $x_0 = (a+b)/2$ este soluția căutată altfel, dacă $f((a+b)/2)f(a) < 0$ atunci înseamnă că zeroul funcției este în intervalul $(a, (a+b)/2)$ și atunci lui b i se atribuie $(a+b)/2$ și se reia pasul 1 altfel i se atribuie lui a valoarea $(a+b)/2$ și se revine la pasul 1.
- iterațiile se opresc atunci când distanța dintre două soluții aproximative succesive găsite este mai mică decât o anumită eroare impusă de utilizator. Trebuie remarcat că impunerea unei distanțe minime pentru oprirea algoritmului nu se face în mod arbitrar ci ținând seama de erorile de metodă și de rotunjire.

Secvența de cod trebuie să conțină o declarație **function**, care ar putea fi de forma

```
function f(x:real):real;
begin
  f(x):=...;
end;
```

în care s-a considerat cea mai simplă cale de declarare a unei funcții reale de o singură variabilă reală. Programul principal se poate structura în jurul următorului nucleu:

```
program injumatatire;
const
  eroare = 1e-6;
var
  a,b: real;
```



```
procedure test(q,w:real; r,t:real);
```

```
var
```

```
    med:real;
```

```
begin
```

```
    med:=(q+w)/2;
```

```
    if f(a)*f(med)<0
```

```
    then
```

```
        begin
```

```
            r:=a;
```

```
            t:=med;
```

```
        end
```

```
    else
```

```
        begin
```

```
            r:=med;
```

```
            t:=b;
```

```
        end;
```

```
end;
```

```
begin
```

```
    write("a="); readln(a);
```

```
    write("b="); readln(b);
```

```
    x1:=a;x2:=b;
```

```
    if f((x1+x2)/2)=eroare
```

```
    then
```

```
        begin
```

```
            writeln("solutia este", (x1+x2)/2);
```

```
            halt;
```

```
        end;
```

```
    repeat
```

```
        test(x1,x2,y1,y2);
```

```
        x1:=y1; x2:= y2;
```

```
    until f((x1+x2)/2) = eroare or (x2-x1) <= eroare
```

```
    writeln("solutia este", (x1+x2)/2);
```

```
end.
```

Pentru mărirea eficienței numerice se poate utiliza metoda tangentei în vederea evaluării soluției ecuației transcendente $f(x) = 0$ [6,8,14,21,34]. Pentru aplicarea metodei trebuie ca în intervalul considerat să existe o singură soluție a ecuației transcendente.

Metoda tangentei permite construirea următorului șir convergent de aproximații succesive pentru soluția ecuației:

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k)/f'(x_k),$$

(30)

unde f' este derivata funcției f ; $k = 0, 1, 2, \dots$

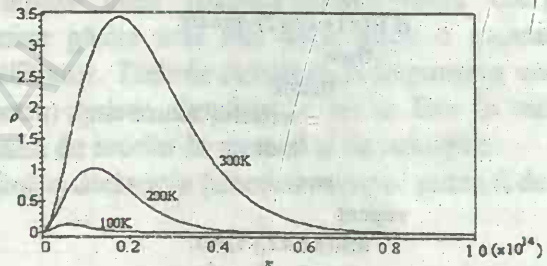
3. Utilizarea soft-ului dedicat

În continuare este prezentat codul sursă, scris în MAPLE, pentru reprezentarea 3D a densității spectrale de energie (vezi figura 1):

```
with(plots):
a:=1e-38;
b:=6.628/1.38*1e-11;
T1:=100;T2:=200;T3:=300;
A1:=plot(a*f*f/(exp(b*f/T1)-1),f=0..1e+14);
A2:=plot(a*f*f/(exp(b*f/T2)-1),f=0..1e+14);
A3:=plot(a*f*f/(exp(b*f/T3)-1),f=0..1e+14);
display({A1,A2,A3},axes=boxed);
```

În acest program constanta $b := h/k$ iar constanta a este aleasă astfel încât cele trei grafice pentru $T = 100 \text{ K}$, $T = 200 \text{ K}$ și respectiv $T = 300 \text{ K}$ să fie adecvat scalate. În acest mod practic densitatea spectrală de energie este reprezentată în unități arbitrare (vezi figura IV.1).

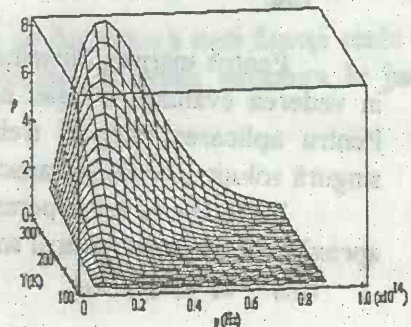
Figura IV.1. Densitatea spectrală energetică în funcție de frecvență pentru diferite valori ale temperaturii



În codul sursă următor se pot reprezenta suprafețele 3D ale densității spectrale de energie (figura IV.2):

```
a:=1e-38;
b:=6.628/1.38*1e-11;
plot3d(a*f*f/(exp(b*f/T)-1),f=0..1e+14,T=100..400,axes=boxed);
```

Figura IV.2. Reprezentarea 3D a suprafeței densității de energie spectrală



4. Probleme

1. Să se realizeze un program în limbaj Turbo Pascal care să permită vizualizarea suprafeței densității spectrale de energie pentru radiația termică de echilibru în funcție de temperatură și frecvență.
 2. Să se realizeze un program în limbajul Turbo Pascal care să calculeze integrala densității spectrale de energie.
 3. Să se realizeze un program în limbajul Turbo Pascal care să permită verificarea legii lui Stefan-Boltzmann prin metoda regresiei liniare simple.
 4. Să se realizeze un program în limbajul Turbo Pascal care, utilizând ecuația transcendentă ce determină maximum densității spectrale de energie (14) și metoda înjumătățirii intervalului să permită verificarea legii lui Wien.
4. Realizați un program care să permită compararea între rezultatele obținute prin cele două metode de rezolvare a ecuațiilor transcendente indicate mai sus (metoda înjumătățirii intervalului și metoda tangentei).

STUDIUL NUMERIC AL SOLUȚIILOR ECUAȚIEI DE TRANSPORT A CĂLDURII

1. Ecuația de transport a căldurii

Fie un mediu conductor de căldură, având simetrie cilindrică, de secțiune transversală Σ și lungime l . Fie $u(x, t)$ temperatura în secțiunea aflată la distanța x , măsurată față de unul dintre capete, la momentul de timp t . Pentru a stabili ecuația de propagare a căldurii trebuie să considerăm următoarele fenomene [13, 17, 19, 20, 36, 40]

1. Transportul căldurii (legea lui Fourier)

Experimental se stabilește că pentru un mediu bun conductor de căldură, având simetrie cilindrică, căldura ce trece prin secțiunea Σ în unitate de timp este

$$dQ = -k \frac{u_2 - u_1}{l} \Sigma dt = k \frac{\partial u}{\partial x} \Sigma dt, \quad (1)$$

în care $u(x, t)$ este temperatura în secțiunea x la momentul t . Relația (1) se poate scrie și sub formă integrală

$$Q = k \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial u}{\partial x} \Sigma dt. \quad (2)$$

2. Căldura comunicată unui corp pentru a i se modifica temperatura cu Δu este

$$dQ = mc\Delta u = c\rho V\Delta u, \quad (3)$$

în care m este masa corpului, c este căldura specifică, ρ este densitatea lui, V este volumul său. În forma integrală, ecuația (3) se scrie

$$Q = \int_{x_1}^{x_2} c\rho \Sigma \Delta u(x, t) dx. \quad (4)$$

3. În mediul conductor considerat pot exista surse de căldură cu densitatea $F(x, t)$ și atunci căldura generată în unitatea de timp și unitatea de volum este

$$dQ = \Sigma T(x, t) dx dt. \quad (5)$$

Efectuând bilanțul căldurii pe segmentul (x_1, x_2) în intervalul de timp (t_1, t_2) rezultă, utilizând relațiile (1), (3) și (5)

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\left(k(x) \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial x} \right)_{x=x_1} - \left(k(x) \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial x} \right)_{x=x_2} \right) d\tau + \int_{x_1}^{x_2} \int_{t_1}^{t_2} F(\xi, \tau) d\xi d\tau = \int_{x_1}^{x_2} c\rho(u(\xi, t_2) - u(\xi, t_1)) d\xi, \quad (6)$$

relație care reprezintă ecuația căldurii sub formă integrală. Utilizând teorema de medie, ecuația integrală (6) devine [36,40]

$$\left(\left(k(x) \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial x} \right)_{x=x_1} - \left(k(x) \frac{\partial u(x, \tau)}{\partial x} \right)_{x=x_2} \right)_{\tau=t_1} \Delta t + F(x_4, t_4) \Delta x \Delta t = (c\rho(u(\xi, t_2) - u(\xi, t_1)))_{x_1=x_2} \Delta x, \quad (7)$$

unde $t_3, t_4, t_5, x_3, x_4, x_5$ sunt puncte intermediare din intervalele (t_1, t_2) , respectiv (x_1, x_2) . Folosind în (7) teorema de medie și trecând la limită pentru $x_1, x_2 \rightarrow x$ și $t_1, t_2 \rightarrow t$ se obține ecuația căldurii [20,36,40]

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + f(x, t), \quad (8)$$

în care $a^2 = \frac{k(x)}{c\rho}$ este coeficientul de conducție termică, $f(x, t) = \frac{F(x, t)}{c\rho}$

este densitatea masică a surselor de căldură. Pentru a obține o soluție unică pentru ecuația (8) trebuie indicate condițiile inițiale și la limită. Singura condiție inițială este

$$u(x, t = t_0) = \varphi(x). \quad (9)$$

Condițiile la limită care se pot impune sunt

1. temperatură dată la frontiere

$$u(x = 0, t) = \mu(t), \quad (10)$$

în care $\mu(t)$ este o funcție cunoscută definită pe intervalul $(t_0, t_0 + T)$, T fiind intervalul de timp în care se studiază fenomenul;

2. fluxul de căldură prin extremitățile barei cunoscut

$$\frac{\partial u(l, t)}{\partial x} = v(t) = -\frac{Q(l, t)}{k(l)}, \quad (11)$$

unde $Q(l, t)$ este fluxul care trece prin secțiunea transversală a barei la extremitatea $x = l$;

3. lege de disipare a căldurii dată (ecuația Newton)

$$\frac{\partial u(l, t)}{\partial x} = -\lambda(u(l, t) - \theta(t)), \quad (12)$$

în care $\theta(t)$ este temperatura mediului ambiant.

2. Metode analitice de rezolvare a ecuației de transport a căldurii

2.1. Rezolvarea analitică a ecuației căldurii pe domenii finite

2.1.1. Ecuația omogenă a căldurii

Din (8) se obține ecuația omogenă (în lipsa surselor)

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = \alpha^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}, \quad (13)$$

cu următoarele condiții inițiale și la limită

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= \varphi(x), \\ u(0, t) &= 0, \\ u(l, t) &= 0, \end{aligned} \quad (14)$$

în care s-a considerat un mediu finit cu condiții la limită nule. Pentru rezolvarea problemei omogene (13) cu condițiile (14) se utilizează metoda separării variabilelor, adică, se consideră că [36,40]

$$u(x, t) = X(x) T(t), \quad (15)$$

relație care înlocuită în (13) conduce la

$$\frac{1}{\alpha^2} \frac{\dot{T}(t)}{T(t)} = \frac{\ddot{X}(x)}{X(x)} = -\lambda, \quad (16)$$

unde $\dot{T}(t)$ și $\ddot{X}(x)$ reprezintă derivate în raport cu variabilele pe care funcțiile respective le au ca argumente iar λ este o constantă pozitivă. Soluția ecuației omogene (13) este [36,40]

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 \alpha^2 t} \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right), \quad (17)$$

în care c_n sunt coeficienții Fourier

$$c_n = \frac{2}{l} \int_0^l \varphi(x_i) \sin\left(\frac{\pi n}{l} \xi\right) d\xi. \quad (18)$$

Soluția (17) se mai scrie

$$u(x, t) = \int_0^l G(x, \xi, t) \varphi(\xi) d\xi, \quad (19)$$

în care

$$G(x, \xi, t) = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 a^2 t} \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right) \sin\left(\frac{\pi n}{l} \xi\right), \quad (20)$$

este funcția Green a problemei omogene (13) cu condițiile (14).

2.1.2. Rezolvarea analitică a problemei neomogene

Fie ecuația (8) cu următoarele condiții inițiale și la limită

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= 0, \\ u(0, t) &= 0, \\ u(l, t) &= 0. \end{aligned} \quad (21)$$

Pentru rezolvarea problemei neomogene (8) cu condițiile (21) se utilizează metoda dezvoltării în serie Fourier, adică se consideră că soluția este de forma [36,40]

$$u(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(t) \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right), \quad (22)$$

relație care, înlocuită în (8), conduce la

$$\dot{u}_n(t) = -a^2 \left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 u_n(t) + f_n(t), \quad (23)$$

cu $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$ și

$$f_n(t) = \frac{2}{l} \int_0^l f(\xi, t) \sin\left(\frac{\pi n}{l} \xi\right) d\xi. \quad (24)$$

Înlocuind (21) în (22) se găsește

$$u_n(t) = 0. \quad (25)$$

În aceste condiții, soluția ecuației neomogene (8) cu condiții inițiale și la limită nule (22) este [36,40]

$$u(x, t) = \int_0^t \int_0^l G(x, \xi, t-\tau) f(\xi, \tau) d\xi d\tau, \quad (26)$$

în care

$$G(x, \xi, t-\tau) = \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 a^2 (t-\tau)} \sin\left(\frac{\pi n}{l} x\right) \sin\left(\frac{\pi n}{l} \xi\right), \quad (27)$$

este funcția Green a problemei neomogene considerate.

2.1.3. Rezolvarea analitică a problemei generale pe domeniu finit

Fie ecuația (8) cu următoarele condiții inițiale și la limită

$$\begin{aligned}u(x, 0) &= \varphi(x), \\u(0, t) &= \mu_1(t), \\u(l, t) &= \mu_2(t).\end{aligned}\tag{28}$$

Pentru rezolvarea problemei neomogene (8) cu condițiile (28) se construiesc funcțiile auxiliare

$$\begin{aligned}U(x, t) &= \mu_1(t) + (\mu_2(t) - \mu_1(t))x/l, \\ \bar{f}(x, t) &= f(x, t) - \left(\frac{\partial U}{\partial t} - \alpha^2 \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right),\end{aligned}\tag{29}$$

$$v(x, t) = u(x, t) - U(x, t).$$

Înlocuind relațiile (29) în (8) și în (28) se obține

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \bar{f}(x, t),\tag{30}$$

cu condițiile inițiale echivalente

$$\begin{aligned}v(x, 0) &= \varphi(x) - U(x, 0), \\v(0, t) &= 0, \\v(l, t) &= 0.\end{aligned}\tag{31}$$

Astfel, problema devine una neomogenă cu condiții la limită nule, problemă care a fost deja rezolvată în subcapitolul anterior.

2.2. Ecuația căldurii pentru domenii nemărginite

În acest caz se consideră că limitele domeniului spațial sunt extinse la infinit ceea ce conduce la soluția problemei omogene (13) pe domeniul $(-\infty, \infty) \times (0, \infty)$ [36,40]

$$u(x, t) = \frac{l}{2\sqrt{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{l}{\sqrt{\alpha^2 t}} e^{-\frac{x-x_i}{4\alpha^2 t}} \varphi(x_i) dx_i.\tag{32}$$

3. Rezolvarea numerică a ecuației de transport a căldurii

Pentru rezolvarea numerică a ecuației de transport a căldurii se va folosi metoda diferențelor finite. Etapele implementării algoritmului numeric pentru problema generală (8) pe domenii finite cu condițiile (29) sunt [10,14,34]

1. Se realizează o discretizare uniformă a domeniului de definiție:

$$\begin{aligned} x_i &= x_0 + i \cdot h_x, \quad x_0 = 0; \\ t_j &= t_0 + j \cdot h_t, \quad t_0 = 0, \end{aligned} \quad (33)$$

unde h_x și h_t sunt pașii de discretizare pentru variabila x , respectiv t , $i, j \in \{0, 1, 2, \dots\}$.

2. Se discretizează derivata parțială în raport cu variabila spațială

$$\begin{aligned} \frac{d^2 u_i(t)}{dx^2} &= \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h_x^2}, \\ u_i(0) &= \varphi(x_i), \\ u_0(t) &= \mu_1(t), \\ u_n(t) &= \mu_2(t). \end{aligned} \quad (34)$$

Relațiile (34) conduc la un sistem de $n-1$ ecuații diferențiale de ordinul întâi

$$\frac{h_x^2}{\alpha^2} \frac{du_i(t)}{dt} = u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}. \quad (35)$$

3. Se discretizează derivata temporală utilizând relația

$$\frac{du_i(t)}{dt} = \frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{h_t}, \quad (36)$$

unde s-a notat

$$u_i^j = u(x_i, t_j). \quad (37)$$

Înlocuind (36) în (35) se obține ecuația cu diferențe finite pentru problema propagării căldurii (8) cu condițiile (29)

$$\frac{h_x^2}{\alpha^2} \frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{h_t} = u_{i-1}^j - 2u_i^j + u_{i+1}^j, \quad (37)$$

unde $i = 1 \dots n$, $x_0 = 0$, $x_i = i \cdot h_x$, $h_x = l/n$, $j = 1 \dots m$, $t_0 = 0$, $t_j = j \cdot h_t = T/m$, $u_i^0 = \varphi(x_i)$, $u_0^j = \mu_1(t_j)$, $u_n^j = \mu_2(t_j)$.

Această metodă de discretizare este numită metoda directă cu diferențe finite deoarece are nevoie pentru evaluarea valorii temperaturii la momentul t_{j+1} doar de valorile în trei noduri vecine la momentul t_j . Trebuie precizat că această metodă de discretizare este puternic instabilă numeric atunci când funcția care definește condițiile inițiale, sau derivatele sale, prezintă discontinuități.

Pentru a evita problemele de instabilitate numerică ale algoritmului de discretizare direct se cunosc mai multe scheme de discretizare:

1. Algoritmul lui Richardson, obținut prin următoarea discretizare implicită a derivatelor $\frac{du}{dt} = \frac{u_i^{j+1} - u_i^{j-1}}{h_t}$; $\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{u_{i+1}^j - 2u_i^j + u_{i-1}^j}{h_x^2}$.

2. Algoritmul Du Fort-Frankel, care are avantajul de a fi explicit și foarte stabil definit prin:

$$\frac{du}{dt} = \frac{u_i^{j+1} - u_i^{j-1}}{h_t}; \quad \frac{d^2u}{dx^2} = \frac{u_{i+1}^j - u_i^{j+1} - u_i^{j-1} + u_{i-1}^j}{h_x^2};$$

3. Algoritmul Crank-Nicolson, un algoritm implicit care are avantajul unei mari stabilități numerice și care conduce la un sistem algebric în care matricea sistemului este superior triunghiulară: $\frac{du}{dt} = \frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{h_t}$;

$$\frac{d^2u}{dx^2} = \frac{1}{2} \left[\frac{u_{i+1}^{j+1} - 2u_i^{j+1} + u_{i-1}^{j+1}}{h_x^2} + \frac{u_{i+1}^j - 2u_i^j + u_{i-1}^j}{h_x^2} \right]. \quad \text{S-a stabilit că}$$

algoritmul Crank-Nicolson este întotdeauna convergent, în măsura în care metoda folosită pentru rezolvarea sistemului algebric rezultat este convergentă (metoda eliminării a lui Gauss, metoda lui Jacobi, Gauss-Seidel, suprarelaxării, etc.).

3.1. Utilizarea programului de simulare

Programul de simulare destinat utilizării în Turbo Pascal este intitulat **heat.pas**. Interfața grafică realizată permite selectarea mai multor moduri de lucru: propagarea unui puls termic într-o bară (modul "u"); propagarea a două pulsuri termice în bară (modul "d"); propagarea unui front de undă termic cu menținerea constantă a temperaturilor capetelor barei (modul "t") și, respectiv, impunerea unor condiții la limită și inițiale la alegerea utilizatorului (modul "f"). Programul, în forma actuală, permite integrarea doar a ecuației omogene. Prin adăugarea termenului sursă în program se poate rezolva și problema neomogenă.

Rularea programului are două etape distincte. În prima etapă se realizează o modelare a procesului de propagare a frontului de undă termic pentru diverse condiții inițiale și pe frontieră. Trebuie remarcat că fiecare grafic este normalizat în sensul că, la orice moment de timp, valorile pentru temperatură, în orice secțiune a barei, sunt raportate la valoarea maximă a temperaturii la acel moment de timp. S-a optat pentru acest mod de vizualizare a frontului de undă termic datorită faptului că într-o reprezentare

realistă amplitudinea frontului de undă scade foarte rapid, ceea ce ar duce la imposibilitatea urmăririi fenomenului de propagare din cauza rezoluției finite a ecranului grafic. În a doua etapă se determină o serie de rezultate cantitative legate de propagarea frontului de undă termic. Astfel, sunt reprezentate grafic, în coordonate logaritmico-logaritmice, amplitudinea maximă a frontului de undă termic la diverse momente de timp și, respectiv, viteza medie a maximului frontului de undă termic în funcție de timp. Folosind programul de simulare *heat.pas* s-au obținut grafice de tipul celor indicate în figura V.1 pentru propagarea fronturilor de undă.

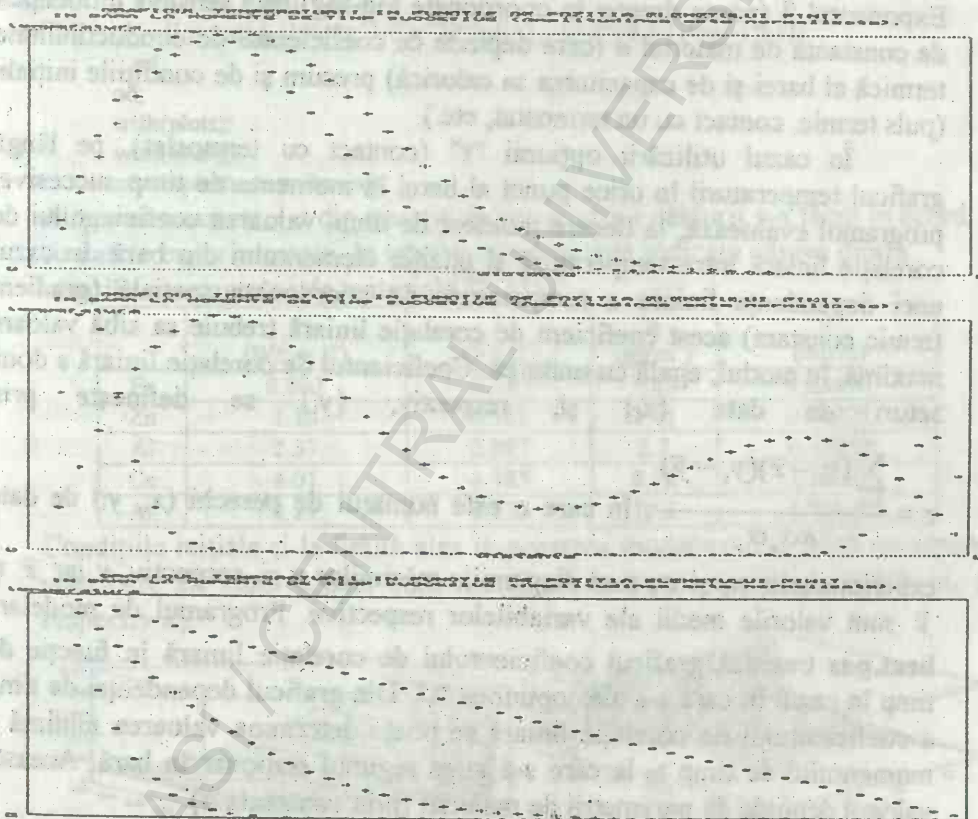


Figura V.1. Grafice ale frontului termic la diverse momente de timp pentru (a) un puls termic la momentul inițial; (b) două pulsuri termice de amplitudini diferite aplicate la cele două capete ale barei și (c) capetele barei sunt menținute în contact cu două termostate.

De asemenea, programul **heat.pas** permite reprezentarea, în coordonate log-log, a amplitudinii maxime și, respectiv, a vitezei medii a maximului frontului de undă, funcție de timp. Din grafice se poate aprecia, prin metoda abaterii pătratice minime (regresie liniară), panta curbelor respective și gradul de corelație liniară. Deoarece relația între variabila independentă x (timpul) și cea dependentă y (temperatura maximă la un moment dat în bară sau viteza medie a maximului frontului de undă termic) se presupune a fi de forma $\ln(y) = \alpha + \beta \ln(x)$ aceasta conduce la următoarea legătură funcțională între variabile

$$y = \exp(\alpha) x^{\beta} = y_0 x^{\beta}.$$

Exponentul β (panta dreptei în coordonate log-log) este sensibil influențată de constanta de material α (care depinde de coeficientul de conductibilitate termică al barei și de capacitatea sa calorică) precum și de condițiile inițiale (puls termic, contact cu un termostat, etc.).

În cazul utilizării opțiunii "t" (contact cu termostat), pe lângă graficul temperaturii în orice punct al barei la momente de timp succesive, programul evaluează, la fiecare moment de timp, valoarea coeficientului de corelație liniară între temperatură și poziția elementului din bară. În cazul unei dependențe liniare a temperaturii de coordonata spațială (gradient termic constant) acest coeficient de corelație liniară trebuie să aibă valoare maximă, în modul, egală cu unitatea. Coeficientul de corelație liniară a două seturi de date $\{x_i\}$ și, respectiv, $\{y_i\}$ se definește prin

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n\sigma_x\sigma_y}, \text{ în care } n \text{ este numărul de perechi } (x_i, y_i) \text{ de date}$$

experimentale, σ_x și σ_y sunt dispersiile mărimilor x și, respectiv, y iar $\bar{x}$ și $\bar{y}$ sunt valorile medii ale variabilelor respective. Programul de modelare **heat.pas** trasează graficul coeficientului de corelație liniară în funcție de timp în cazul în care s-a ales opțiunea "t". Din graficul dependenței de timp a coeficientului de corelație liniară se poate determina valoarea minimă a momentului de timp t_0 la care s-a atins regimul staționar în bară. Această valoare depinde de parametrii de material (prin constanta α)

3.2. Utilizarea soft-ului dedicat

Pe baza algoritmului indicat în secțiunea anterioară s-a scris codul sursă în MAPLE:


```

# primul indice este spațial iar al doilea temporal
# variabila discretă spațială merge de la i:= 1..n
# variabila discretă temporală merge de la i:= 1..m
a:=1e-2;                # constantă de material
ht:=5e-3;               # pasul variabilei temporale
hx:=1e-3;               # pasul variabilei spațiale
u1:=1e-3;
u2:=1e-2;
n:=40;m:=400;
u:=matrix(n,m,0);
for j from 1 to m do u[1,j]:=u1 od;
  for j from 1 to m do u[n,j]:=u2 od;
for j from 2 to m do
  for i from 2 to n-1 do
    u[i,j]:=u[i,j-1]+ht*a^2/(hx^2)*(u[i+1,j-1]-2*u[i,j-1]+u[i-1,j-1])
  od;
od;
with(plots):
with(linalg):
matrixplot(u,axes=boxed);

```

Alegerea constantei α din ecuația de propagare a căldurii s-a făcut în acord cu datele experimentale. În tabelul următor sunt indicate câteva dintre valorile constantelor de material [22,23]

	κ (W/cm K)	c (J/g K)	ρ (g/cm ³)	α^2 (cm ² /s)
Fe	0.802	0.449	7.87	0.22696
Zn	1.16	0.388	7.14	0.41872
Al	2.37	0.897	2.7	0.97857
Cu	4.01	0.385	8.96	1.16245
Ag	4.29	0.235	10.5	1.73860

Condițiile inițiale și la limită ales în prezenta modelare numerică corespund unei bare ale cărei capete sunt menținute la temperaturile constante u_1 și respectiv u_2 .

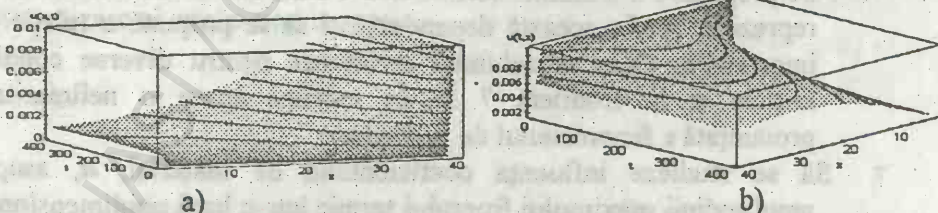


Figura V.2. Graficele dependentei temperaturii de pozitie (x) și timp (t) pentru o bară omogenă având capetele în contact cu două termostate.

Rezultatele modelării sunt indicate în figura V.2. Se observă că datorită fenomenului de propagare a căldurii apare tendința de instalare în bară a unui proces staționar de transport de căldură ce duce la apariția unui gradient termic constant. În figura V.2 se observă că, la momentul inițial ($t = 0$) numai extremitățile barei sunt menținute la temperaturi diferite $u_1 = 10^{-3}$ și respectiv $u_2 = 10^{-2}$, constante, iar celelalte puncte ale barei sunt la temperatura $u = 0$ (figura 2a) și respectiv $u = 2 \cdot 10^{-2}$. Pe măsura scurgerii timpului se constată apariția unui "front termic" care se propagă de la extremitatea mai caldă la cea rece (figura V.2a). În cazul în care bara este inițial la o temperatură mai mare decât cea a termostatelor cu care vine în contact la cele două extremități se constată că sistemul disipă căldura către termostate ajungând la o stare staționară similară ca distribuție a temperaturilor cu cea din cazul anterior (figura V.2b).

5. Probleme

1. Să se obțină ecuația cu diferențe finite pentru ecuația omogenă a căldurii (13) cu condițiile (15).
2. Să se realizeze un program Turbo Pascal pentru rezolvarea ecuației neomogene a căldurii (8) cu condițiile (29) prin metoda diferențelor finite.
3. Să se realizeze o procedură de reprezentare grafică a soluțiilor numerice pentru ecuația căldurii.
4. Să se reprezinte grafic soluția analitică a ecuației omogene a căldurii (17) și să se compare rezultatul cu cel obținut prin metoda diferențelor finite.
5. Să se compare soluția analitică explicită cu soluția obținută prin metoda diferențelor finite pentru ecuația neomogenă a căldurii (23). Să se studieze influența coeficientului de material, α , asupra vitezei de propagare a frontului termic într-o bară unidimensională. Să se reprezinte grafic această dependență și să se propună o relație de interpolare. Cum se schimbă rezultatele pentru diverse condiții inițiale și la frontieră? În ce condiții apare o neliniaritate pronunțată a fenomenului de propagare.
7. Să se studieze influența coeficientului de material, α , asupra amplitudinii maximului frontului termic într-o bară unidimensională. Să se reprezinte grafic această dependență și să se propună o relație de interpolare. Cum se schimbă rezultatele pentru diverse condiții inițiale și la frontieră? În ce condiții apare o neliniaritate pronunțată a fenomenului de propagare.

8. Să se verifice că, în ciuda scăderii amplitudinii maxime a frontului de undă termic la momente de timp succesive, totuși există o cantitate care rămâne constantă – aria de sub graficul frontului de undă. Ce semnificație fizică atribuieți acestei integrale și de ce aceasta este o mărime constantă ? În ce condiții această arie nu se conservă și ce mărime fizică este corelată cu viteza de variație a acestei arii.
Indicație: Se va avea în vedere că elementul de mărime infinit mică dx din bara în care are loc propagarea căldurii va schimba cu elementele vecine căldura $d^2Q = \rho dx c d\theta$, la variația temperaturii elementului cu $d\theta$ (s-a notat cu ρ densitatea masică a unității de lungime a barei iar cu c căldura specifică a barei).
9. Să se traseze graficul dependenței timpului minim de realizare a regimului staționar în bară t_0 în funcție de constanta de material α . Să se interpreteze din punct de vedere fizic această relație funcțională. Cum explicați neliniaritatea obținută ? În ce măsură aceasta neliniaritate corespunde unui fenomen fizic real și care este contribuția erorilor numerice la fenomenul observat ?
10. Să se realizeze modificările necesare în programul `heat.pas` pentru implementarea metodei directe Du Fort-Frenkel. Cum puteți aprecia cantitativ stabilitatea și acuratețea acestui algoritm în raport cu algoritmul direct implementat în forma actuală a programului de modelare ?

Observație: **Consistența** unui algoritm numeric de aproximare se definește prin faptul că operatorul care-l definește, aplicat soluției exacte U care este aproximată de soluția u dată de algoritm, are ca rezultat valoarea zero, când pașii rețelei de discretizare tind la zero. **Stabilitatea** unui algoritm de aproximare implică faptul că erorile de aproximare nu sunt amplificate prin rularea recursivă a algoritmului. **Convergența** unui algoritm presupune ca soluția aproximativă să tindă către cea exactă atunci când pașii de discretizare ai rețelei tind la zero.

METODE NUMERICE DE REZOLVARE A ECUAȚILOR FENOMENOLOGICE PENTRU FENOMENELE TERMoeLECTRICE

1. Fenomene termo-electrice. Ecuatiile fenomenologice.

Stările de neechilibru termodinamic sunt caracterizate prin prezența în sistem a unor fluxuri termodinamice determinate de una sau mai multe forțe termodinamice, forțe care reprezintă gradientii unor cantități distribuite neuniform în sistem [15,27,33,39]. Cuplajul între fluxuri și forțe termodinamice trebuie să respecte principiul lui Curier, conform căruia se pot cupla numai fluxuri și forțe termodinamice de același ordin tensorial.

Fenomenele termoelectrice se referă la efecte ale existenței unor gradienti de potențial electrochimic în conductorii electrice simultan cu prezența unui gradient de temperatură. Aceste două forțe termodinamice determină apariția a două fluxuri termodinamice cuplate: fluxul de căldură și fluxul de sarcini electrice. În ipoteza că efectele datorate vâscozității sunt neglijabile și că nu au loc reacții chimice în sistem, ecuația de bilanț a entropiei se scrie [27,39]

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_q - \mu \vec{I}}{T} \right) + \vec{J}_q \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \vec{I} \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{\vec{I} \cdot \vec{F}}{T}, \quad (1)$$

în care s este entropia unității de masă, ρ este densitatea de sarcină electrică, $\vec{I}$ este fluxul de difuzie, μ este potențialul chimic al electronilor, $\vec{F}$ este forța externă, $\vec{J}_q$ este fluxul de căldură, T este temperatura absolută. Având în vedere că sistemul de studiat este gazul electronic din conductorii, fluxul de difuzie $\vec{I}$ este, în acest caz, densitatea curentului electric de conducție $\vec{j}$. În plus, dacă se consideră că forța externă provine dintr-un potențial scalar atunci în (1) se poate introduce potențialul electrochimic

$$\begin{aligned} \mu_e &= \mu + e\phi, \\ \vec{E} &= -\nabla\phi. \end{aligned} \quad (2)$$

Utilizând relația $\nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) = \mu \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \nabla \mu$ expresia (1) devine

$$\rho \frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \left(\frac{\vec{J}_q - \mu \vec{I}}{T} \right) + (\vec{J}_q - \mu \vec{I}) \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \vec{I} \cdot \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) + \frac{\vec{I} \cdot \nabla \mu_e}{T}, \quad (3)$$

relație care prezintă avantajul că sursa de entropie este scrisă cu ajutorul gradientului termic și al potențialului electrochimic. În ipoteza relațiilor liniare între fluxuri și forțe termodinamice, din (3) se deduce

$$\begin{aligned}\frac{\bar{j}'_q}{T^2} &= L_{11}\nabla T + L_{12}\nabla\mu_e, \\ \frac{\bar{j}}{T} &= L_{21}\nabla T + L_{22}\nabla\mu_e.\end{aligned}\quad (4)$$

Dacă în (4) se elimină $\nabla\mu_e$ se obține

$$\bar{j}'_q = -\lambda\nabla T - \pi\bar{j}, \quad (5)$$

în care λ este coeficientul de conductibilitate termică, π este coeficientul Peltier, și, identificând coeficienții cu ajutorul relațiilor (4), au expresiile

$$\begin{aligned}\lambda &= -T^2 \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}L_{21}}{L_{22}}, \\ \pi &= -T \frac{L_{12}}{L_{22}}.\end{aligned}\quad (6)$$

Din relațiile (5) și (4) rezultă

$$\nabla\mu_e = -\eta\nabla T - \gamma\bar{j}, \quad (7)$$

în care $\eta = \frac{L_{21}}{L_{22}}$, $\gamma = -\frac{1}{TL_{22}}$. Înlocuind (7) și (5) în (3) găsim

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \frac{d(q\rho)}{dt} = \eta^2 + \nabla \cdot (\lambda\nabla T) + \nabla \cdot (\pi\bar{j}) + \eta\nabla T \cdot \bar{j}. \quad (8)$$

Această ultimă relație se poate transforma, ținând seama de (6) și (8), precum și de egalitatea

$$\nabla \cdot (\pi\bar{j}) = \pi\nabla \cdot \bar{j} + \bar{j} \cdot \left(\frac{\partial\pi}{\partial T} \nabla T + (\nabla\pi)_T \right), \quad (9)$$

în

$$\rho T \frac{ds}{dt} = \frac{d(q\rho)}{dt} = \eta^2 + \nabla \cdot (\lambda\nabla T) + \bar{j} \cdot (\nabla\pi)_T + \left(\frac{\partial\pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} \right) \bar{j} \cdot \nabla T. \quad (10)$$

2. Ecuațiile de bilanț asociate fenomenelor termoelectrice

2.1. Efectele termoelectrice

Relația (10) pune în evidență patru căi de disipare a căldurii [27,39]

1. **Efectul Joule**; caracterizat prin faptul că în acest caz căldura degajată în conductori parcurși de curenți electrici staționari, conductori omogeni din punct de vedere termic, este proporțională cu pătratul intensității curentului electric

$$\frac{dQ_J}{dt} = \mathcal{H}^2 \quad (11)$$

2. Efectul de disipare a căldurii prin conducție termică caracterizat printr-o dependență liniară a fluxului de căldură de gradientul termic (legea Fourier)

$$\begin{aligned} \frac{d(q\rho)}{dt} &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T), \\ \vec{J}_Q &= \lambda \nabla T. \end{aligned} \quad (12)$$

3. **Efectul Peltier**; care constă în absorbția sau degajarea căldurii la joncțiunea a două medii conductoare omogene din punct de vedere termic parcurse de un curent electric staționar. Pentru calcularea căldurii degajate în joncțiune se integrează termenul corespunzător căldurii Peltier

$$\frac{d(q\rho)}{dt} = (\nabla \pi)_T \cdot \vec{J}, \quad (13)$$

pe un domeniu dV , mărginit de suprafața Σ , în jurul joncțiunii (figura VI.1) și se obține

$$\frac{dQ_P}{dt} = \int_V \nabla \cdot (\vec{\pi} \vec{j}) dV = \int_{\Sigma} \vec{\pi} \vec{j} \cdot d\vec{S} = \int_{S^+} \vec{\pi} \vec{j} \cdot d\vec{S} + \int_{S^-} \vec{\pi} \vec{j} \cdot d\vec{S}. \quad (14)$$



Figura VI.1. Joncțiune a două metale cu potențial electrochimice diferite așlată la temperatură constantă.

Condiția de staționaritate a curentului prin joncțiune se scrie $\int_{S^+} \vec{\pi} \vec{j} \cdot d\vec{S} =$

$-\int_S \vec{\pi} \cdot d\vec{S} = I$ care, împreună cu (14), conduce la

$$\frac{dQ_P}{dt} = (\pi_2 - \pi_1)T. \quad (15)$$

Din (15) se constată că, pe de o parte, spre deosebire de efectul Joule, în efectul Peltier căldura degajată este proporțională cu intensitatea curentului electric ce străbate circuitul, pe de altă parte, căldura Peltier poate avea atât semn pozitiv cât și negativ.

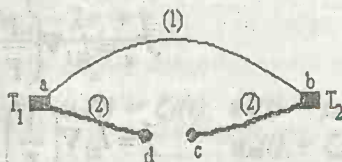
4. **Efectul Thomson**; constă în degajarea sau absorbția de căldură într-un conductor parcurs de curent electric staționar, conductor neomogen din punct de vedere termic. Termenul corespunzător efectului Thomson este

$$\frac{dq_T}{dt} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} \right) \vec{j} \cdot \nabla T = \vec{\sigma} \cdot \nabla T, \quad (16)$$

în care $\sigma = \frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T}$ este coeficientul Thomson.

5. **Efectul Seebeck**; constă în apariția unei diferențe de potențial între două puncte de secțiune dintr-un conductor, parte componentă a unui termocuplu, având joncțiunile menținut în contact cu două termostate cu temperaturile T_1 , respectiv, T_2 (figura VI.2).

Figura VI.2. Termocuplu format din două metale diferite (1) și, respectiv, (2) având joncțiunile menținute la temperaturi constante T_1 și, respectiv, T_2 .



Circuitul electric fiind deschis avem $\vec{j} = 0$ iar condiția de omogenitate a mediului este $\nabla \mu = 0$. Înlocuind relațiile anterioare în (7) se obține $e\vec{E} = \eta \nabla T$. Aplicând teorema inducției electromagnetice pe conturul închis a-b-c-d-a, din figura 2 rezultă

$$\int_{\Gamma} \vec{E} \cdot d\vec{l} = \int_a^b \frac{\eta}{e} \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_b^c \frac{\eta}{e} \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_c^d \frac{\eta}{e} \nabla T \cdot d\vec{l} + \int_d^a \vec{E} \cdot d\vec{l} = 0. \quad (17)$$

Dacă $T_a = T_d$ atunci (17) devine

$$d(V_a - V_b) = \frac{\eta_2 - \eta_1}{3} d(T_2 - T_1). \quad (18)$$

Relația (18) arată că diferența de potențial care apare în secțiunea a-d este proporțională cu diferența de temperatură între cele două joncțiuni.

2.2. Relațiile dintre coeficienții fenomenologici

Aceste relații, care se deduc din (6) și (8), sunt cunoscute ca relațiile lui Thomson [27,39]. Din (18) și (6) se găsește

$$\frac{dV}{dT} = \frac{\eta_2 - \eta_1}{e} = -\frac{\pi_2 - \pi_1}{eT}, \quad (19)$$

relație care leagă diferența de potențial Seebeck de coeficienții Peltier și este cunoscută ca *a doua relație Thomson*. Ținând seama de (6) se obține

$$\sigma = \frac{\partial \pi}{\partial T} - \frac{\pi}{T} = \eta + \frac{\partial(-\eta T)}{\partial T} = -T \frac{\partial \eta}{\partial T}. \quad (20)$$

Din (19) și (20) se găsește

$$\frac{d^2 V}{dT^2} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T}, \quad (21)$$

care este numită *prima relație a lui Thomson*.

2.3. Ecuații cuplate pentru propagarea căldurii și a distribuției sarcinilor electrice

Folosind (3) se pot scrie următoarele ecuații fenomenologice

$$\begin{aligned} \vec{J}_q &= l_{11} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + l_{12} \nabla \left(\frac{\mu_e}{T} \right), \\ \vec{j} &= l_{21} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) + l_{22} \nabla \left(\frac{\mu_e}{T} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

în care l_{ij} sunt coeficienți fenomenologici (de cuplaj). În baza relațiilor $\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}_q$ și $\rho \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}$, în care ρ este densitatea masică a mediului, c_p este căldura specifică iar c este concentrația purtătorilor de sarcină, se obțin ecuațiile de evoluție

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= a_{11} \nabla^2 T + a_{12} \nabla^2 c, \\ \frac{\partial c}{\partial t} &= a_{21} \nabla^2 T + a_{22} \nabla^2 c, \end{aligned} \quad (23)$$

unde cantitățile a_{ij} sunt presupuse constante.

Integrarea acestor ecuații de evoluție se poate face numeric prim metoda diferențelor finite descrisă în lucrarea **STUDIUL NUMERIC AL SOLUȚIILOR ECUAȚIEI DE TRANSPORT A CĂLDURII**.

În cele ce urmează este prezentat codul sursă scris în MAPLE al programului folosit pentru integrarea sistemului de ecuații cu derivate spațiale (23) [1,7,10].

3. Rezolvarea numerică a sistemului ecuațiilor fenomenologice
Pentru rezolvarea numerică a ecuațiilor fenomenologice se va folosi metoda diferențelor finite. În cele ce urmează ne vom referi numai la integrarea ecuațiilor unidimensionale, generalizarea fiind ușor de realizat pentru cazul spațial. Algoritmul de rezolvare numerică urmează secvența de pași:

1. discretizarea uniformă a domeniului de definiție (de integrare)

$$x_i = x_0 + i * h_x, \quad x_0 = 0;$$

$$t_j = t_0 + j * h_t, \quad t_0 = 0,$$

unde h_x și h_t sunt pașii de discretizare pentru variabila x , respectiv t , $i, j \in \{0, 1, 2, \dots\}$.

2. discretizarea derivatelor spațiale în raport cu variabila spațială

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = l_{11} \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h_x^2} + l_{12} \frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h_x^2},$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = l_{21} \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h_x^2} + l_{22} \frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h_x^2}$$

$$u_i(0) = \varphi(x_i), \quad v_i(0) = \psi(x_i), \quad u_0(t) = \mu_1(t), \quad u_0(t) = \zeta_1(t), \quad u_n(t) = \mu_2(t), \\ u_n(t) = \zeta_2(t).$$

3. Discretizarea derivatei temporale utilizând relația

$$\frac{du_i(t)}{dt} = \frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{h_t}, \text{ unde s-a notat } u_i^j = u(x_i, t_j). \text{ În final se obțin}$$

ecuațiile cu diferențe finite pentru efectele termoelectrice

$$\frac{u_i^{j+1} - u_i^j}{h_t} = l_{11} \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h_x^2} + l_{12} \frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h_x^2}$$

$$\frac{v_i^{j+1} - v_i^j}{h_t} = l_{21} \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{h_x^2} + l_{22} \frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h_x^2} \quad (24)$$

unde $i = 1 \dots n$, $x_0 = 0$, $x_i = i * h_x$, $h_x = l/n$, $j = 1 \dots m$, $t_0 = 0$, $t_j = j * h_t$, $h_t = T/m$, $u_i^0 = \varphi(x_i)$, $u_0^j = \mu_1(t_j)$, $u_n^j = \mu_2(t_j)$, $v_i^0 = \psi(x_i)$, $v_0^j = \zeta_1(t_j)$, $v_n^j = \zeta_2(t_j)$.

Rezolvând sistemul de ecuații recurente cuplate (24) se obține distribuția temperaturii și a concentrației de purtători de sarcină în orice punct x_i al

mediului conductor la orice moment de timp t_j .

4. Utilizarea soft-ului dedicat

Implementarea algoritmului descris în secțiunea anterioară a permis scrierea următorului cod sursa în MAPLE:

```
# primul indice este spatial iar al doilea temporal
# variabila discreta spatiala merge de la i:= 1..n
# variabila discreta temporală merge de la i:= 1..m
a11:=1e-6;      #coeficient fenomenologic (conductie termica)
a12:=1e-8;      #coeficient fenomenologic de cuplaj
a21:=1e-8;      # coeficient fenomenologic de cuplaj
a22:=1e-8;      # coeficient fenomenologic (conductie electrica)
ht:=1e-3;       # pasul variabilei temporale
hx:=1e-3;       # pasul variabilei spatiale
u1:=1e-3;       # conditia pe frontiera  $x_0$  pentru temperatura
u2:=1e-2;       # conditia pe frontiera  $x_n$  pentru temperatura
u2:=1e-2;       # conditia pe frontiera  $x_0$  pentru concentratie
v2:=1e-2;       # conditia pe frontiera  $x_n$  pentru concentratie
n:=10;m:=500;
u:=matrix(n,m,0):a:=matrix(n,m,0):
v:=matrix(n,m,0):b:=matrix(n,m,0):
u:=matrix(n,m,0):a:=matrix(n,m,0):
for j from 1 to m do u[1,j]:=u1 od:
for j from 1 to m do v[1,j]:=v1 od:
for j from 1 to m do u[n,j]:=u2 od:
for j from 1 to m do v[n,j]:=v1 od:
for j from 2 to m do
  for i from 2 to n-1 do
    a[i,j]:=(u[i+1,j-1]-2*u[i,j-1]+u[i-1,j-1])*ht/hx/hx
  od;
od;
for j from 2 to m do
  for i from 2 to n-1 do
    b[i,j]:=(v[i+1,j-1]-2*v[i,j-1]+v[i-1,j-1])*ht/hx/hx
  od;
od;
for j from 2 to m do
  for i from 2 to n-1 do
    u[i,j]:=u[i,j-1]+a11*a[i,j]+a12*b[i,j]
  od;
od;
for j from 2 to m do
  for i from 2 to n-1 do
    v[i,j]:=v[i,j-1]+a21*a[i,j]+a22*b[i,j]
```

```

od;
cd;
with(plots):
with(linalg):
matrixplot(u,axes=boxed);
matrixplot(v,axes=boxed);

```

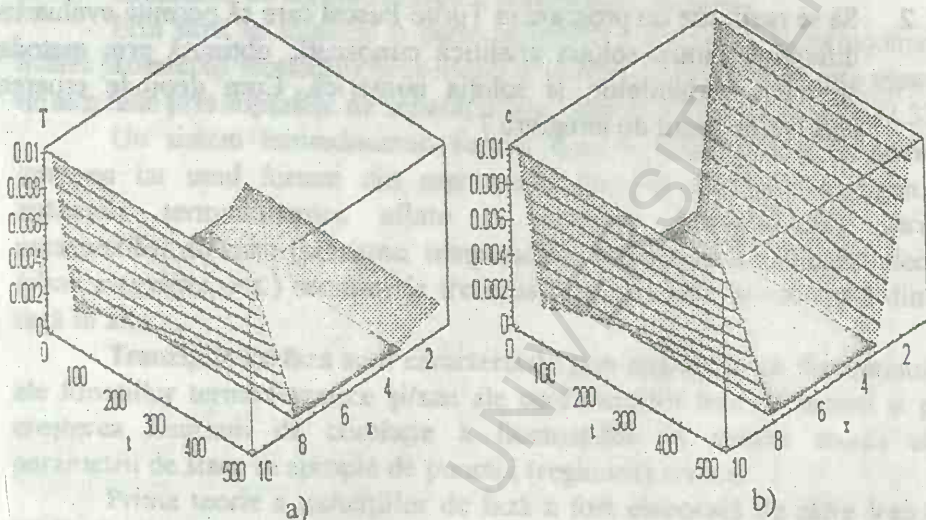


Figura VI.3. Propagarea frontului de undă termic în cazul menținerii unui gradient de temperatură constant în sistem (a) și a unui front de undă al concentrație purtătorilor de sarcină electrică (b). Atât variabila temporală cât și cea spațială sunt indicate în unități arbitrare (vezi codul sursă scris în MAPLE).

Se observă că s-au ales coeficienții de conducție termică (a_{11}) și electrică (a_{22}) în acord cu datele experimentale (vezi tema **STUDIUL NUMERIC AL SOLUȚILOR ECUAȚIEI DE TRANSPORT A CĂLDURII**). Coeficienții de cuplaj a_{12} și, respectiv, a_{21} s-au ales egali, conform principiului de simetrie al lui Curie, dar cu două ordine de mărime mai mici decât cei diagonali. Condițiile pe frontieră corespund unui gradient termic constant la capetele mediului conductor și unor concentrații egale și constante în timp pentru purtători de sarcină electrică. Rezultatele modelării cu aceste condiții inițiale sunt indicate în figura VI.3.

5. Probleme

1. Să se realizeze un program în Turbo Pascal pentru integrarea sistemelor de ecuații diferențiale cu derivate parțiale pentru proces cuplate prin metoda diferențelor finite după algoritmul indicat în referat.
2. Să se realizeze un program în Turbo Pascal care să permită evaluarea diferenței dintre soluția analitică cunoscută, obținută prin metoda separării variabilelor, și soluția numerică. Cum depinde eroarea relativă de pasul de integrare ?

METODE NUMERICE DE DETERMINARE A PUNCTELOR DE TRANZIȚIE DE FAZĂ DIN DATELE EXPERIMENTALE

1. Elemente de termodinamica tranzițiilor de fază

Prin fază se înțelege o parte omogenă a unui sistem termodinamic având proprietăți termodinamice identice în orice punct și care este separată de alte faze prin suprafețe de separație bine definite [11,15,18,20,27,31,33].

Un sistem termodinamic format dintr-o singură fază se numește omogen iar unul format din mai multe faze se numește eterogen. În sistemele termodinamice aflate la echilibru termodinamic variația parametrilor de stare (presiune, temperatura, intensitate a câmpului electric și/sau magnetic, etc.) conduce la trecerea unei cantități de substanță dintr-o fază în alta.

Tranzițiile de fază sunt caracterizate prin apariția unor discontinuități ale funcțiilor termodinamice și/sau ale coeficienților termodinamici și prin creșterea lungimii de corelație a fluctuațiilor în sistem atunci când parametrii de stare se apropie de punctul (regiunea) critica.

Prima teorie a tranzițiilor de fază a fost elaborată de către Van der Walls, în jurul anului 1873, și se referă la tranziția de fază de ordinul întâi de tip gaz-lichid.

Prima clasificare a tranzițiilor de fază a fost făcută de către Ehrenfest. Conform acestei clasificări ordinul tranziției de fază este determinat de ordinul minim al derivatei potențialului chimic care prezintă discontinuitate în punctul de tranziție de fază [11,15,20,27,31]. Având în vedere că

$$d\mu = -s dT + v dP, \quad (1)$$

rezultă

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad \text{și} \quad v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \quad (2)$$

Aceste relații arată că în tranzițiile de fază de ordinul întâi entropia și volumul prezintă o discontinuitate la trecerea dintr-o fază în cealaltă. Prezența discontinuității entropiei implică existența unei călduri de tranziție pentru tranzițiile de fază de ordinul întâi. Grafice ca cele din figura VII.1 sunt tipice pentru tranzițiile de fază de topire-solidificare, condensare-vaporizare, sublimare-desublimare [11,15,29].

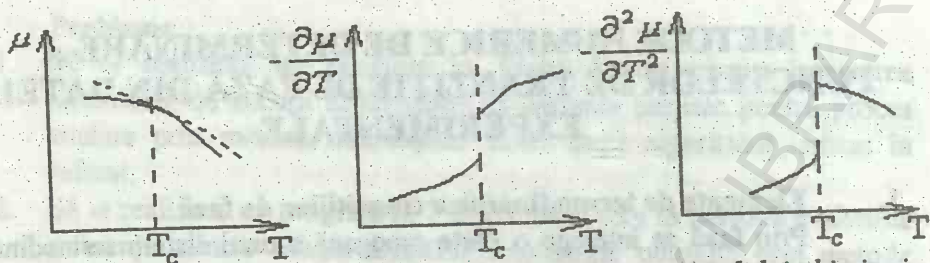


Figura VII.1. Dependența tipică de temperatură a potențialului chimic și a derivatelor sale pentru sisteme în care au loc tranziții de fază de ordinul întâi.

Pe baza relațiilor (1) și (2) se găsește

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \frac{c_P}{T},$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -vk_T, \quad (3)$$

unde c_P este capacitatea calorică la presiune constantă iar k_T este coeficientul de compresibilitate izotermă. Aceste relații arată că tranzițiile de fază de ordinul doi se manifestă prin apariția unor discontinuități ale mărimilor c_P și k_T .

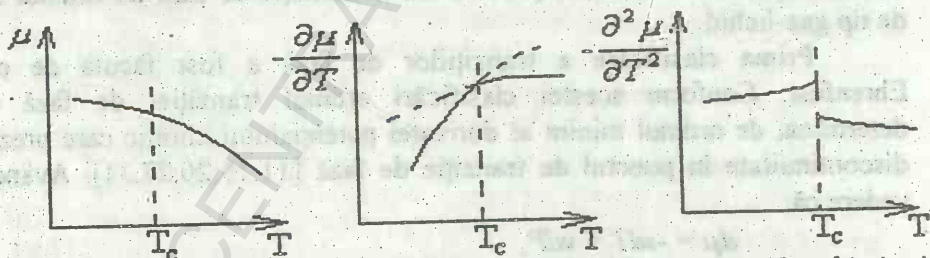


Figura VII.2. Dependența tipică de temperatură a potențialului chimic și a derivatelor sale pentru sisteme în care au loc tranziții de fază de ordinul doi.

Grafice ca cele din figura VII.2 sunt tipice pentru tranzițiile de fază ale mediilor magnetice, tranzițiile de fază de tip ordine-dezordine din aliajele binare, etc. [11,15,26,29].

În tranzițiile de fază care au loc în apropierea echilibrului termodinamic condiția de continuitate a potențialului chimic implică $d\mu_1 = d\mu_2$, în care indicii se referă la două faze diferite. În baza relației (1) rezultă ecuația Clapeyron-Clausius pentru tranziții de fază de ordinul întâi

[11,15,20,31,33]

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\lambda}{T\Delta v}, \quad (4)$$

în care T este temperatura de echilibru în punctul de tranziție de fază, λ este căldura latentă a procesului și Δv este variația volumului specific la trecerea dintr-o fază în alta.

În tranzițiile de fază de ordinul doi entropia și volumul sunt mărimi continue și atunci

$$\begin{aligned} \Delta s = s_2 - s_1 &= \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \Delta s}{\partial T} \right)_P dT = \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P dT = \\ &= -\Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \frac{\Delta c_P}{T} dT = -v\Delta k_T dP + \frac{\Delta c_P}{T} dT = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta v = v_2 - v_1 &= \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \Delta v}{\partial T} \right)_P dT = \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT = \\ &= \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T dP + \Delta \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dT = v\Delta k_T dP - v\Delta \alpha dT = 0, \end{aligned}$$

unde α este coeficientul de dilatare volumică. Pe baza relațiilor anterioare se obține

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta k_T} = \frac{\Delta c_P}{Tv\Delta k_T}, \quad (5)$$

cunoscute sub numele de relațiile lui Ehrenfest [11,15,20,31,33].

O abordare diferită a tranzițiilor de fază a propus Landau [20], inițial pentru tranziții de fază de ordinul doi (numite și tranziții de fază cu schimbarea simetriei). Substanțele feromagnetice prezintă o magnetizare spontană la temperaturi $T < T_c$, unde T_c este temperatura Curie. Peste temperatura Curie acestea își pierd magnetizarea spontană trecând în stare paramagnetică, proces însoțit de o schimbare a simetriei rețelei cristaline. Landau consideră că potențialul chimic și celelalte funcții termodinamice, sunt funcții analitice de variabile termodinamice și de o variabilă suplimentară numită parametru de ordine, notat cu φ . În plus, se consideră că parametrul de ordine este mic în jurul punctului de tranziție de fază și că funcțiile termodinamice pot fi scrise în forma [11,15,20,23]

$$\begin{aligned} \Phi(P, T, \dots, \varphi) &\cong \Phi(P, T, \dots, 0) + A_1(P, T, \dots) \varphi + \\ &+ A_2(P, T, \dots) \varphi^2 + A_3(P, T, \dots) \varphi^3 + \dots \end{aligned} \quad (6)$$

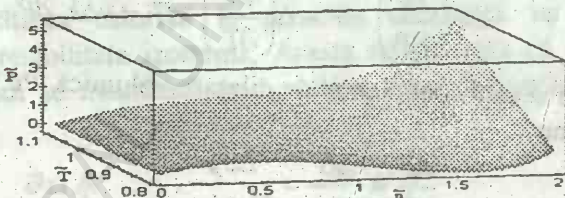
Figura VII.3. O curbă tipică de variație a parametrului de ordine cu temperatura este cea din figura alăturată.



Teoria modernă a tranzițiilor de fază se bazează pe metoda grupului de renormare pentru a determina clasa de universalitate căreia îi aparține un anumit tip de proces [3,17,19,24]. Însă, metoda renormării fluctuațiilor în apropierea regiunii critice își are rădăcinile în prima teorie coerentă a tranzițiilor de fază elaborată de Van der Walls. Ecuația de stare Van der Walls, scrisă pentru un kilomol de substanță, $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ se

poate transforma, înlocuind $n = 1/V$, astfel încât devine $\tilde{P} = \frac{8\tilde{n}\tilde{T}}{3 - \tilde{n}} - 3\tilde{n}^2$, în care $\tilde{x} = x/x_c$ iar x_c este valoarea critică a respectivului parametru (vezi ECUAȚII ȘI SUPRAFEȚE DE STARE).

Figura VII.4¹.
Suprafața de stare
Van der Walls.



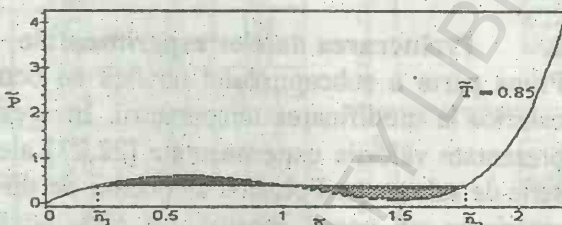
Faptul că au fost eliminați parametrii a și b arată că ecuația de stare este valabilă pentru orice substanță (adică este universal valabilă). În consecință, două substanțe pentru care doi parametri reduși sunt egali vor avea aceeași valoare și pentru al treilea parametru redus. Această observație este esența legii stărilor corespondente și este valabilă pentru orice ecuație de stare cu doi parametri. Se observă din figura VII.4 că, pentru temperaturi sub cea critică, există regiuni în care în sistem pot apărea vapori supraîncălziți și regiuni în care poate exista lichid subrăcit. Se observă, de asemenea, pe graficul din figura VII.4, că există o regiune în care panta graficului, adică coeficientul de

¹ Codul sursă în MAPLE pentru trasarea graficului din figură este:
with(plots):

plot3d(8*n*T/(3-n)-3*n*n,n=0..1.5,T=0.80..1.10,axes=boxed,grid=[50,50]);

compresibilitate izotermă, este negativ, ceea ce nu corespunde unui sistem fizic real. Din acest motiv porțiunea care corespunde stărilor instabile este înlocuită cu una orizontală (vezi figura VII.5) Linia orizontală, de presiune constantă, reflectă existența unui echilibru gaz-lichid. Poziția acesteia se determină din condiția de echilibru fazic [19].

Figura VII.5². Izoterma Van der Waalls corectată conform regulii ariilor a lui Maxwell.



$$\mu_g = \mu_l \Leftrightarrow \int_{n_l}^{n_g} d\mu = 0, \quad (7)$$

Din (1) $d\mu = -s dT + (1/n) dP$, ceea ce arată că pe izoterma $d\mu = dP/n$ și deci $\int_{n_l}^{n_g} \frac{dP}{n} = \int_{n_l}^{n_g} \left(\frac{\partial P}{\partial n} \right)_T \frac{dn}{n} = 0$. Așadar, pentru $T < T_c$ și $n_g < n < n_l$ izoterma Van

der Waalls trebuie înlocuită cu o regiune orizontală astfel încât aria mărginită de domeniul vaporilor supraîncălziți să fie egală cu cea corespunzătoare domeniului lichidului subrăcit (regula ariilor a lui Maxwell). Determinarea poziției liniei orizontale se face după ce variabilele în ecuația Van der Waalls se schimbă în $T^* = (T - T_c)/T_c$, $P^* = (P - P_c)/P_c$, $n^* = (n - n_c)/n_c$. Ecuația de stare devine $P^* = 4T^* + 6n^*T^* + 3n^{*3}/2$ din care se evaluează $\left(\frac{\partial P^*}{\partial n^*} \right)_{T^*} = 6T^* + \frac{9}{2}n^{*2}$ care înlocuite în (7) conduc la condiția $\int_{n_1^*}^{n_2^*} dn^* = 0$.

Din această ultimă relație se găsește că $n_1^* = -n_2^* = -2\sqrt{-T^*}$. În baza rezultatelor anterioare se poate evalua [19] căldura latentă de tranziție, folosind relația Clapeyron-Clausius, obținându-se $\lambda \propto (T_c - T)^{1/2}$ precum și coeficientul de compresibilitate izoterma $\beta_T \propto (T_c - T)^{-1}$. S-a constatat că dependența de temperatură a acestor mărimi este caracteristică unei clase largi de substanțe și, din acest motiv, exponenții care determină dependența de temperatură în apropierea punctului critic sunt numiți exponenți critici

² Codul sursa in MAPLE pentru construirea desenului din figura este:
plot(8*n*0.85/(3-n)-3*n*n,n=0..2.2,axes=boxed);

sau de universalitate. Valorile lor pot fi obținute și cu ajutorul teoriei parametrului de ordine a lui Landau în care parametrul de ordine se consideră $\Delta n = n_l - n_g$.

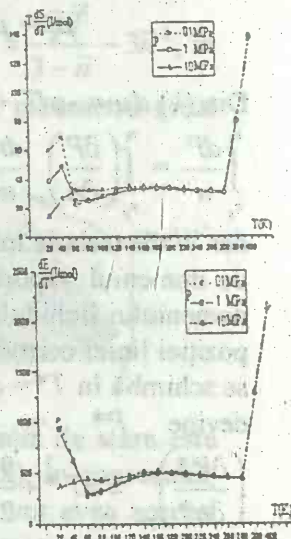
2. Prelucrarea datelor experimentale

Prima parte a subcapitolului de față se ocupă de comportarea capacității calorice la modificarea temperaturii. În acest sens, în tabelul alăturat sunt prezentate valorile experimentale [22,23] ale entropiei și energiei pentru o serie de substanțe. Folosind algoritmi de diferențiere prezentați în lucrările anterioare se poate construi un cod sursă pentru evaluarea capacității calorice și trasarea graficului dependenței de temperatură a acesteia.

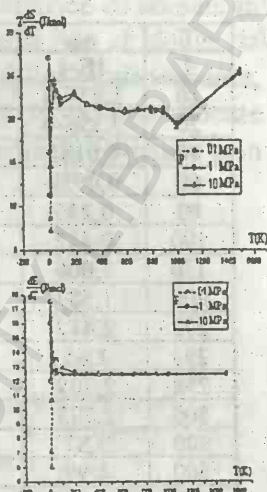
T(K)	S (J/mol)			E (J/mol)		
	<i>0.1</i>	<i>1</i>	<i>10</i>	<i>0.1</i>	<i>1</i>	<i>10</i>
20	15,8	15,5	13	-524	-532	-568
40	75,6	54,1	27,3	491	399	-209
60	84,3	64,3	39,7	748	697	255
80	90,7	71,1	48,8	1030	994	686
100	96,4	77	55,8	1370	1343	1110
120	101,6	82,3	61,8	1777	1756	1571
140	106,4	87,1	67	2237	2219	2068
160	110,8	91,5	71,7	2723	2709	2583
180	114,7	95,4	75,7	3216	3204	3099
200	118,1	98,9	79,3	3703	3693	3604
220	121,2	102	82,5	4179	4170	4094
240	123,9	104,7	85,3	4641	4634	4569
260	126,4	107,2	87,8	5093	5087	5030
280	128,6	109,5	90,1	5535	5530	5481
300	130,7	111,5	92,3	5970	5966	5924
320	132,7	113,5	94,5	6397	6394	6364
340	134,6	115,4	96,6	6817	6815	6789
360	136,4	117,2	98,6	7230	7229	7207
380	138,1	118,9	100,5	7637	7637	7619
400	139,7	120,6	102,3	8038	8039	8025
420	141,2	122,2	104,0	8433	8435	8425
440	142,6	123,7	105,6	8822	8825	8819
460	144,0	125,2	107,1	9205	9209	9207
480	145,3	126,6	108,6	9582	9587	9589
500	146,6	128,0	110,0	9953	9959	9967
520	147,8	129,3	111,3	10318	10325	10337
540	149,0	130,6	112,6	10677	10685	10701
560	150,1	131,8	113,8	11030	11039	11059
580	151,2	133,0	115,0	11377	11387	11417
600	152,2	134,1	116,1	11718	11729	11759
620	153,2	135,2	117,2	12053	12065	12097
640	154,1	136,2	118,2	12382	12395	12436
660	155,0	137,2	119,2	12705	12719	12769
680	155,8	138,1	120,1	13022	13037	13097
700	156,6	139,0	121,0	13333	13349	13419
720	157,4	139,8	121,8	13638	13655	13726
740	158,1	140,6	122,6	13937	13955	14027
760	158,8	141,4	123,3	14230	14249	14332
780	159,4	142,1	124,0	14517	14537	14633
800	160,0	142,8	124,6	14800	14821	14939
820	160,5	143,4	125,2	15077	15099	15241
840	161,0	144,0	125,7	15350	15373	15549
860	161,5	144,5	126,2	15618	15641	15863
880	161,9	145,0	126,7	15881	15905	16183
900	162,3	145,5	127,1	16139	16165	16509
920	162,7	145,9	127,5	16392	16420	16841
940	163,0	146,3	127,9	16640	16670	17179
960	163,3	146,6	128,2	16883	16915	17523
980	163,6	146,9	128,5	17121	17155	17873
1000	163,8	147,2	128,8	17354	17390	18229

Tabel VII.1. Valori ale entropiei și energiei pentru H_2 funcție de temperatură la presiune constantă (indicată cu cifre bold și italic în tabel în MPa).

În figurile din dreapta tabelului se observă graficele derivatei entropiei în raport cu temperatura $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ la presiune constantă, și, respectiv, ale derivatei energiei în raport cu temperatura $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$. Graficele pun în evidență existența unui salt al capacității calorice.

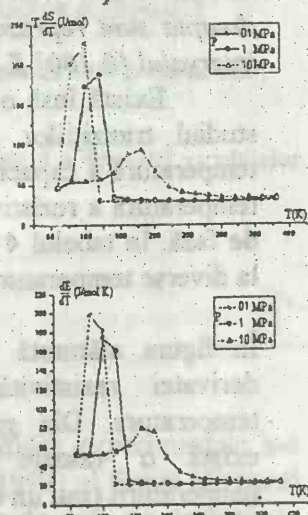


T(K)	S (J/mol)			E (J/mol)		
	0.1	1	10	0.1	1	10
4	13,3	11,2	6,7	-27	-34	-24
5	39,1	14	8,5	52	-22	-18
10	55,2	32,2	16,6	120	78	23
20	69,9	49,8	29,5	247	228	154
50	89	69,8	49,9	623	617	572
100	103,4	84,3	65	1247	1245	1231
200	117,8	98,7	79,6	2494	2495	2500
300	126,3	107,1	88	3741	3742	3755
400	132,3	113,1	94	4988	4990	5006
500	136,9	117,8	98,6	6236	6237	6256
600	140,7	121,5	102,4	7483	7485	7505
700	143,9	124,7	105,6	8730	8732	8754
800	146,7	127,5	108,4	9977	9979	10003
900	149,1	130	110,9	11224	11227	11252
1000	151,3	132,2	113	12471	12474	12500
1500	159,7	140,6	121,5	18707	18710	18742



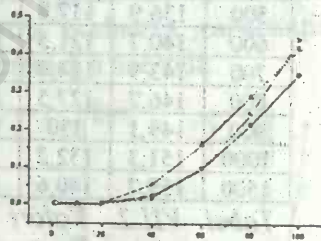
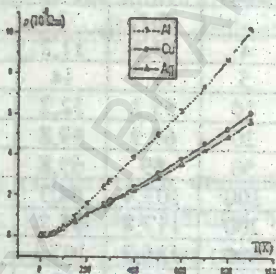
Tabel VII.2. Valori ale entropiei și energiei pentru He funcție de temperatură. În figurile din dreapta se observă graficele capacității calorice și, respectiv, ale derivatei energiei în raport cu temperatura.

T(K)	S (J/mol)			E (J/mol)		
	0.1	1	10	0.1	1	10
60	72,4	72,3	71,5	-5883	-5887	-5931
80	87,7	87,6	86,7	-4814	-4822	-4893
100	172,9	99,7	98,5	2029	-3741	-3856
120	178,4	156,7	108,4	2458	2163	-2796
140	182,9	162,4	117,5	2881	2683	-1662
160	186,9	166,8	127	3301	3151	-322
180	190,3	170,5	139,5	3720	3598	1489
200	193,4	173,8	147,9	4138	4035	2681
220	196,2	176,7	152,9	4556	4466	3424
240	198,8	179,3	156,6	4974	4894	4029
260	201,1	181,7	159,7	5393	5321	4573
280	203,3	183,9	162,5	5812	5748	5086
300	205,3	186	164,9	6234	6174	5581
320	207,2	187,9	167,1	6657	6602	6063
340	209	189,7	169,1	7082	7032	6538
360	210,7	191,4	171	7510	7463	7009
380	212,3	193,1	172,8	7941	7898	7477



Tabel VII.3. Valori ale entropiei și energiei pentru O₂ funcție de temperatură. În figurile din dreapta se observă graficele capacității calorice și, respectiv, ale derivatei energiei în raport cu temperatura (tranziția de fază gaz-lichid apare la 90K).

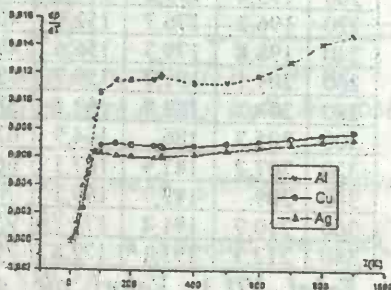
T	ρ_{Al}	ρ_{Cu}	ρ_{Ag}	ρ_{Fe}
1	1E-4	0,002	1E-3	0,0225
10	1,93E-4	0,00202	0,00115	0,0328
20	7,55E-4	0,0028	0,0042	0,0287
40	0,0181	0,0238	0,0539	0,0758
60	0,0959	0,0971	0,162	0,271
80	0,245	0,215	0,289	0,693
100	0,442	0,348	0,418	1,28
150	1,006	0,699	0,726	3,15
200	1,587	1,046	1,029	5,2
273	2,417	1,543	1,467	8,57
293	2,65	1,678	1,587	9,61
298	2,709	1,712	1,617	9,87
300	2,733	1,725	1,629	9,98
400	3,87	2,402	2,241	16,1
500	4,99	3,09	2,87	23,7
600	6,13	3,792	3,53	32,9
700	7,35	4,514	4,21	44
800	8,7	5,262	4,91	57,1
900	10,18	6,041	5,64	



Tabelul VII.4. Valorile rezistivităților electrice pentru câteva metale. În dreapta sunt reprezentate grafic $\rho = \rho(T)$ (figura a) și un detaliu pentru intervalul $[0, 100]$ K (figura b).

Există însă o multitudine de metode accesibile experimental pentru studiul tranzițiilor de fază - nu numai prin analiza dependenței de temperatură a capacității calorice [11,26,29]. Astfel, analiza dependenței de temperatură a rezistivității electrice pune în evidență existența unei tranziții de fază. În tabelul 4 sunt indicate rezistivitățile electrice ale câtorva metale la diverse temperaturi.

În figura alăturată se observă graficul derivatei rezistivității în raport cu temperatura. Din grafic se deduce că există o valoare bine precizată a temperaturii (sau un domeniu suficient de îngust) în care rezistivitatea suferă un salt cu un ordin de mărime.



Codul sursă în Turbo Pascal care realizează citirea unui fișier de date de tip text (numit în program "test.dat") având structura indicată în tabelele de date experimentale reproduse (adică șapte coloane cu date experimentale având lungimi variabile) este prezentat în continuare. Se observă că datele

sunt citite din fișierul de date și stocate temporar într-o matrice cu numele *m* în care primul indice se referă la numărul măsurătorii iar al doilea la mărimea măsurată (indicele "1" corespunde variabilei independente, temperatura în cazul de față). În matricea cu numele *n* sunt stocate derivatele variabilelor dependente în raport cu prima variabilă (evaluate prin metoda diferențelor finite).

```

var fis:text;
    x:real;
    contor,i,j,k,q:integer;
    m:array[1..10,1..7] of real;
    n:array[1..10,1..7] of real;
begin
    contor:=0;                                {variabila care numara toate datele din fisier}
    Assign(fis,'c:\test.dat');                {Calea catre fisierul de date - poate fi modificata}
    Reset(fis);                                {Se deschide fisierul de date }
    while not Eof(fis) do                      {Se incepe citirea recursiva a datelor din fisier }
        begin                                  {pana cand se ajunge la sfarsitul acestuia }
            Eof(fis)=True;
            j:=1 + contor mod 7;                {Indicele colanei 1..7 indica tipul datei citie -
            "1"=temperatura}
            i:=1 + trunc(contor/7);            {Indicele liniei indica numarul masuratorii}
            Read(fis,x);                        {Matrice de stocare temporara a fisierului de date}
            m[i,j]:=x;
            contor:=contor+1;
        end;
        for q:=2 to 7 do                        {Secventa de calcul a derivatei variabilelor
            dependente}
            for k:=1 to (i-1) do
                n[k,q]:=(m[k+1,q]-m[k,q])/(m[k+1,1]-m[k,1]);
            for k:=1 to (i-1) do
                n[k,1]:=m[k,1];
            end.

```

3. Utilizarea soft-ului dedicat

Ca și în lucrările anterioare prelucrarea datelor experimentale s-a realizat cu pachetul de programe **ORIGIN** (licență 1997) al firmei Microcal Softwar. Există posibilitatea prelucrării unor fișiere de date de dimensiuni mai mici (până la 10.000 de înregistrări) chiar cu ajutorul unor pachete de programa ce pot rula pe mașini mai puțin performante (486, 386 și chiar 286). Un astfel de produs, care rulează sub DOS, este **Chaos Data Analyzer** (licență 1992) realizat la Universitatea Wisconsin de către J.C.Sprott. Așa cum îi spune și numele programul este orientat spre analiza

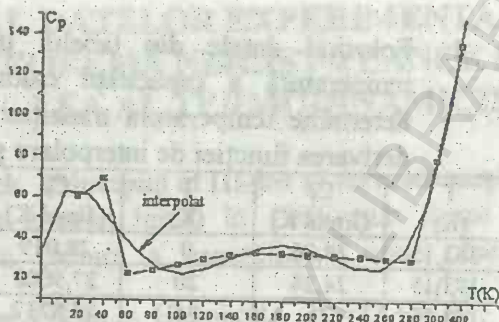
de date experimentale dar are o interfață grafică suficient de ușor de manevrat. De asemenea, pachetul de programe Scientist (licență 1995) al firmei MicroMath Scientific Software are posibilitatea de a prelucra fișiere externe de date.

După încărcarea setului de date care reprezintă, de exemplu, temperatura – notată pentru identificare cu A – și setul B de date, în cazul de față, entropia măsurată la presiune constantă, se urmează pașii:

- a) pentru a calcula capacitatea calorică trebuie să evaluăm mai întâi derivata entropiei (coloana de date notată cu B) în raport cu temperatura (coloana de date notată cu A). În acest sens, se trasează graficul dependenței entropiei funcție de temperatură selectând **Plot\Line**;
- b) După trasarea graficului se evaluează derivata selectând meniul **Analysis \Calculus \Differentiate** care introduce automat între datele prelucrate coloana B', adică $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$;
- c) din meniul **Edit\Insert** se introduce o coloană nouă pentru date (notată automat cu C – deși denumirea coloanei se poate modifica prin dublu-clic cu ajutorul mouse-ului);
- d) valorile înregistrate în această coloană se vor obține înmulțind datele din coloana A (temperatura) cu cele din coloana B' pentru a obține capacitatea calorică C_p . Aceasta se realizează selectând coloana respectivă urmată de activarea meniului **Column \SetColumnValues**. În momentul deschiderii meniului se precizează operațiile dorite; în cazul de față $\text{col}(C) := \text{col}(A) * \text{col}(B)'$;
- e) se trasează graficul capacității calorice funcție de temperatură prin selectarea coloanei C și activarea meniului **Plot\Line**;
- f) Se realizează interpolarea datelor selectând **Tools\PolynomialFit**.

Urmând etapele indicate s-au obținut următorii coeficienți ai polinomului de interpolare de ordinul 8: $C_p = A + B1*T + B2*T^2 + B3*T^3 + B4*T^4 + B5*T^5 + B6*T^6 + B7*T^7 + B8*T^8$.

Parameter	Value	Error
A	-246,0307	66,87751
B1	630,3455	129,77988
B2	-452,56752	91,17299
B3	154,80382	31,71423
B4	-29,28337	6,16304
B5	3,23622	0,7003
B6	-0,20789	0,04617
B7	0,00718	0,00163
B8	-1,0312E-4	2,4002E-5



S-a preferat gradul opt deoarece este cel mai mic ordin pentru care erorile de estimare ale coeficienților polinomiali sunt acceptabile. Valoarea temperaturii pentru care apare saltul capacității calorice se evaluează calculând zerourile derivatei de ordinul întâi ale funcției polinomiale determinate anterior. Pentru evaluarea poziției rădăcinilor s-a folosit pachetul MATHEMATICA. Codul sursă este următorul:

```
NSolve[(-0.00010312-2.4002E-5)*8*x^7+ (0.00718 - 0.00163)*7*x^6 + (-0.20789 - 0.04617)*6*x^5 + (3.23622-0.7003)*5*x^4 + (-29.283374 - 6.16304)*4*x^3 + (154.8038220-31.71423)*3*x^2 - (452.56752 - 91.17299)*2*x + (630.3455 -129.77988) == 0,x]
```

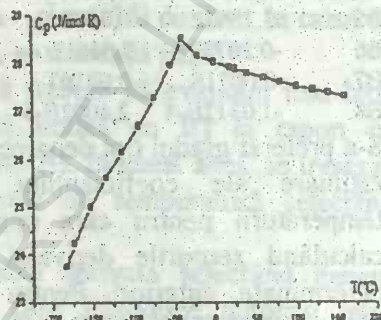
Datorită erorii de evaluare a coeficienților polinomial vor trebui calculate toate rădăcinile reale pentru cele $2^8 = 256$ combinații posibile între valoare $\pm$ eroare. Se constată că singura rădăcină reală comună tuturor cazurilor este în jurul temperaturii de 20K.

4. Probleme

1. Folosind datele din tabelul VII.1 să se determine coeficienții polinomului de interpolare pentru dependența capacității calorice la presiune constantă funcție de temperatură. Să se estimeze analitic temperatura la care polinomul de interpolare prezintă un maxim corespunzător apariției tranziției de fază gaz-lichid.
2. Să se repete evaluările de la problema precedentă pentru datele din tabelele VII.2 și VII.3.
3. Din datele tabelului VII.4 să se estimeze temperatura de tranziție pentru rezistivitatea electrică a metalelor indicate. Se va avea în vedere că derivata rezistivității în raport cu temperatura este o măsură mai sensibilă decât rezistivitatea în jurul punctului de tranziție de fază.

4. Folosind datele din tabelul următor care dau dependența de temperatură a capacității calorice la presiune constantă să se determine temperatura tranziției de fază prin interpolarea datelor, derivarea funcției de interpolare și determinarea zerourilor derivatei.

T (K)	C _P (J/mol K)	T (K)	C _P (J/mol K)
-183,15	23,76	0	28,019
-173,15	24,24	20	27,9002
-153,15	25	25	27,8717
-133,15	25,61	40	27,7897
-113,15	26,15	60	27,688
-93,15	26,69	80	27,5952
-73,15	27,28	100	27,5106
-53,15	27,96	120	27,4349
-38,87	28,5	140	27,3675
-20	28,1466	160	27,309



STUDIUL NUMERIC AL DATELOR EXPERIMENTALE CARE VALIDEAZA TEOREMA NERNST-PLANCK SI PRINCIPIUL AL III – LEA AL TERMODINAMICII

1. Teorema Nernst-Planck. Principiul al III-lea al termodinamicii

Acest principiu a fost enunțat inițial în 1906, sub forma unei teoreme, de către Nernst ca urmare a generalizării unor observații experimentale. Pe baza relației Gibbs – Helmholtz $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$ se

poate determina afinitatea chimică a substanțelor, după definiția dată de Van't Hoff, prin măsurarea diferenței între variația energiei libere ΔF (lucrul mecanic izoterm) și variația energiei interne ΔU (căldura schimbată de sistem cu mediul în procese izocore), conform relației [18,19,23,31]

$$\Delta F = \Delta U + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v$$

Măsurătorile experimentale au arătat că mărimea $T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v$ descrește mai repede decât liniar atunci când $T \rightarrow 0$. În baza acestei observații experimentale Nernst trage concluzia că $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_v = 0$, adică, în sistemele aflate la echilibru termodinamic atunci când $T \rightarrow 0$ variația energiei libere nu mai depinde de temperatură. Deoarece $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$ teorema Nernst se poate reformula astfel:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0,$$

care arată că variația entropiei oricărui sistem termodinamic, aflat la echilibru termodinamic, tinde la zero atunci când $T \rightarrow 0$, sau, în mod echivalent, că entropia nu mai depinde de parametrii de stare atunci când $T \rightarrow 0$.

Planck postulează că nu numai $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$ ci chiar $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$. Cu aceasta completare principiul al III-lea al termodinamicii (teorema Nernst-Planck) se formulează astfel: *entropia corpurilor pure condensate tinde către o valoare finită, nulă, când temperatura se apropie de zero absolut*

[15,18,19,20,23,27,31,33].

Există sisteme termodinamice (unele aliaje metalice, substanțele amorfе, NO, CO, etc.) care au o valoare constantă, nenulă, a entropiei la 0K. Explicația constă în faptul că aceste substanțe nu se afla în stare de echilibru termodinamic (datorită timpilor de relaxare foarte mari) și deci măsurătorile efectuate se referă la entropia într-o stare de neechilibru.

Deoarece la 0K entropia nu mai depinde de parametrii de stare toate derivatele parțiale ale entropiei în raport cu aceștia sunt nule. În consecință,

toți coeficienții termodinamici $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$,

$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ precum și capacitățile calorice $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$ și

$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ se anulează.

2. Metode computaționale pentru extrapolarea datelor experimentale aplicate în studiul principiului III al termodinamicii

În lucrarea **STUDIUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ** s-a pus accentul pe interpolarea datelor experimentale în scopul determinării temperaturii la care are loc tranziția de fază. O problemă mai dificilă decât aceasta este extrapolarea datelor experimentale [6,8,14,34]. Dificultatea provine din eroarea mare de extrapolare datorită inexistenței unor date experimentale în regiunea de interes. În esență se construiește o funcție analitică care interpolează datele experimentale și se consideră că prelungirea prin continuitate a acestora în afara domeniului datelor experimentale este o aproximație corectă pentru comportarea sistemului. În realitate erorile de prelungire prin continuitate (extrapolare) pot fi uneori foarte mari. Pentru prelucrarea numerică se va folosi setul de date din tabelele VIII.1, VIII.2 și VIII.3 din lucrarea **STUDIUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ**.

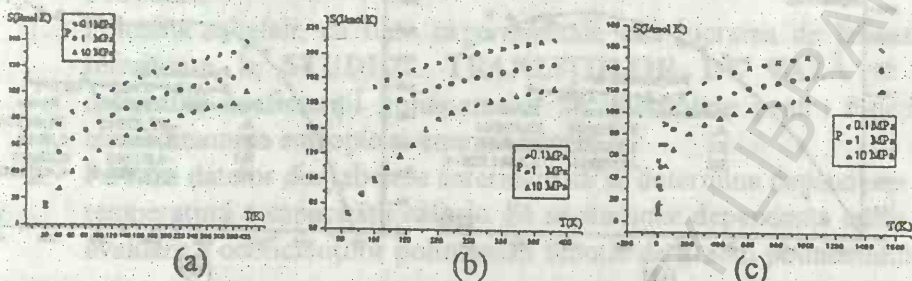


Figura VIII.1. Graficele dependenței de temperatură a entropiei pentru H_2 (a), He (b) și, respectiv, O_2 (c) pentru diverse valori ale temperaturii (vezi tabelul de date din lucrarea STUDIUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ).

Folosind metodele computaționale descrise în lucrarea anterioară, s-au prelucrat datele experimentale obținându-se următoarele funcții de interpolare pentru entropie:

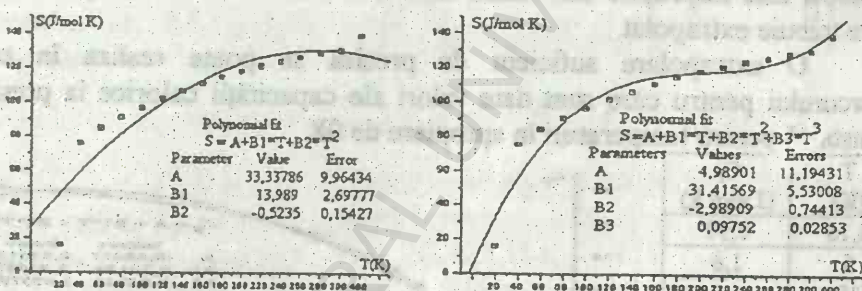


Figura VIII.2. Interpolarea polinomială pentru dependența de temperatură a entropiei hidrogenului cu polinoame de interpolare de ordinul 2 (a) și, respectiv, 3 (b).

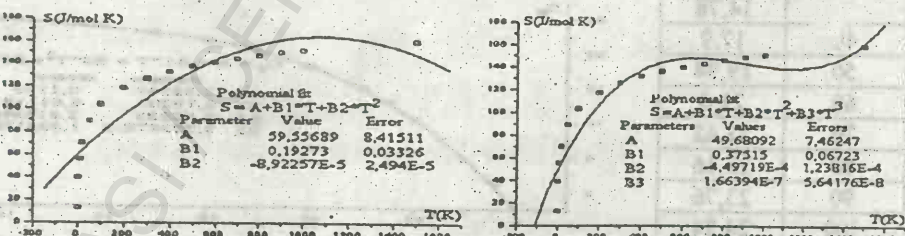


Figura VIII.3. Interpolarea polinomială pentru dependența de temperatură a entropiei heliu cu polinoame de interpolare de ordinul 2 (a) și, respectiv, 3 (b).

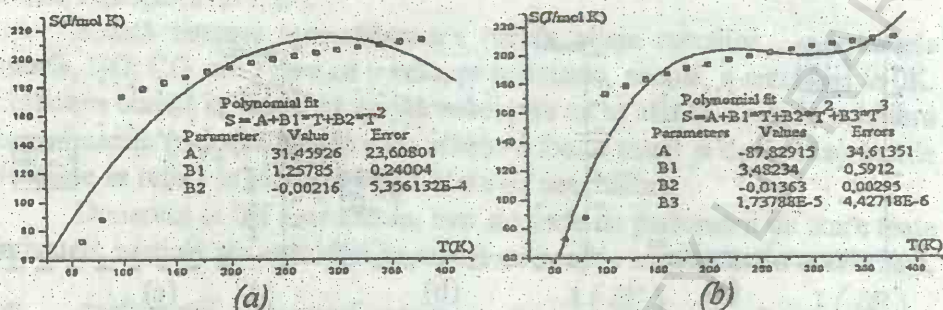
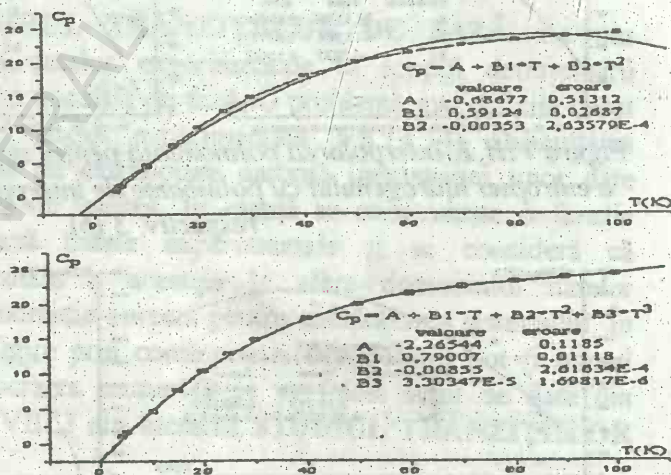


Figura VIII.4. Interpolarea polinomială pentru dependența de temperatură a entropiei oxigen cu polinoame de interpolare de ordinul 2 (a) și, respectiv, 3 (b).

Se observă din toate extrapolările realizate că valoarea estimată a entropiei la $T = 0K$ este nenulă. Aceste rezultate conduc la concluzia că aplicarea metodei este improprie din cauza intervalului mare de date experimentale care trebuie extrapolat.

O extrapolare suficient de precisă se poate realiza în cazul mercurului pentru care sunt date valori ale capacității calorice la presiune constantă pentru temperaturi în apropiere de 0K

T (K)	C _p (J.mol ⁻¹ K)
4,16	0,97
5	1,6
10	4,6
15	7,6
20	10,33
25	12,74
	14,78
40	17,9
50	19,94
60	21,4
70	22,42
80	23,16
90	23,76
100	24,24



Tabel VIII.1. Valorile capacității calorice funcție de temperatură și interpolarea corespunzătoare a datelor prin polinoame de gradul doi, respectiv, trei.

3. Probleme

1. Folosind tabelele cu date experimentale din lucrarea de laborator referitoare la **STUDIUL TRANZIȚIILOR DE FAZĂ** să se determine coeficienții polinoamelor de interpolare pentru funcțiile termodinamice entropie și energie internă.
2. Pe baza datelor din tabelele anterioare să se determine dependența de temperatură a capacității calorice. Să se studieze dependența erorii de evaluare a coeficienților polinomiali funcție de gradul polinomului.

METODE NUMERICE DE EVALUARE A UNOR INTEGRALE UTILE ÎN TEORIA STATISTICĂ CLASICĂ

În teoria statistică clasică există o serie de integrale des utilizate în aplicații, de exemplu

$$I(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-ax^2} dx; \quad \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt.$$

Evaluarea acestora se poate face în unele cazuri analitic dar sunt situații în care este necesară o evaluare numerică (ca în cazul funcției erorilor). În vederea evaluării integralelor menționate vom folosi relații cunoscute satisfăcute de funcțiile speciale Γ și B ale lui Euler.

1. Funcțiile speciale Γ și B ale lui Euler. Integrale Poisson. Integrale erorilor

Funcția Γ lui Euler se definește prin [6,8,16,36,40]

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx, \quad a > 0. \quad (1)$$

1.1. Relațiile de recurență ale funcțiilor Γ

Integrând (1) prin părți se observă imediat că [6,8,16,36,40]

$$\Gamma(a) = (a-1) \Gamma(a-1). \quad (2)$$

Pentru valori naturale ale argumentului, în baza relației de recurență (2), și

având în vedere că $\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1$, se obține $\Gamma(n) = (n-1)!$.

1.2. Funcția B Euler

Utilizând definiția (1) se construiește [6,8,16,36,40]

$$\Gamma(a) \Gamma(b) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx \int_0^{\infty} y^{b-1} e^{-y} dy,$$

care, utilizând schimbarea de variabilă $y = u - x$, devine

$$\Gamma(a) \Gamma(b) = \int_0^{\infty} \int_0^u x^{a-1} (u-x)^{b-1} e^{-u} dx du.$$

Dacă în continuare se schimbă variabila în $x = ut$ se obține

$$\Gamma(a) \Gamma(b) = \int_0^{\infty} u^{a+b-1} e^{-u} du \int_0^1 t^{a-1} (1-t)^{b-1} dt,$$

în care am notat cu $B(a,b)$ funcția specială Euler

$$B(a,b) = \frac{\Gamma(a)\Gamma(b)}{\Gamma(a+b)} = \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^{b-1} dx, \quad (a > 0, b > 0). \quad (3)$$

Dacă în (3) se consideră cazul particular $b = 1-a$ se obține

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = B(a, 1-a) = \int_0^1 x^{a-1} (1-x)^{-a} dx,$$

care, prin schimbarea de variabilă $x = t/(1+t)$ devine

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = B(a, 1-a) = \int_0^{\infty} \frac{t^{a-1}}{1+t} dt.$$

Pentru evaluarea acestei din urmă integrale se utilizează teorema reziduurilor [6,8,12,16,28,36,40]. În acest sens se efectuează schimbarea de variabilă $t = e^y$ care conduce la

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = B(a, 1-a) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ay}}{e^y + 1} dy, \quad (0 < a < 1).$$

Se observă că funcția de integrat are o infinitate de poli de forma $z_k = (2k+1)i\pi$, în care $i = \sqrt{-1}$, astfel încât, aplicând teorema reziduurilor [6,8,16,36,40] se obține

$$\Gamma(a)\Gamma(1-a) = B(a, 1-a) = \frac{\pi}{\sin(\pi a)}.$$

Se observă imediat că dacă $a = 1/2$ avem $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$. În baza relației (2) se obține $\Gamma(3/2) = \Gamma(1/2)/2 = \sqrt{\pi}/2$, s.a.m.d.

1.3. Comportarea asimptotică a funcțiilor Γ

Așa după cum este cunoscut, funcțiile Γ Euler au expresia (1)

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} x^{a-1} e^{-x} dx = \int_0^{\infty} e^{a \ln(x) - x} dx, \quad a > 0.$$

Se observă că funcția de la exponențială $f(x) = a \ln(x) - x$ are un punct de extremum în $x = a$. În aceste condiții, seria Taylor asociată funcției f în jurul lui $x = a$ este

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x-a) + f''(a)(x-a)^2/2! + \dots$$

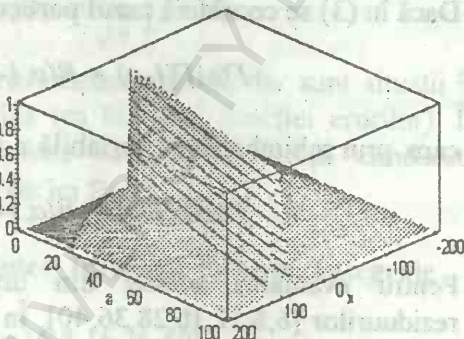
care înlocuită în relația anterioară conduce la

$$\Gamma(a+1) \cong e^{a \ln(a)-a} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-a)^2}{2a}} dx,$$

în care am extins limita inferioară la $-\infty$. Aceasta este posibil deoarece comportarea asimptotică a funcțiilor Γ se studiază în aproximația $a \gg 1$ ceea ce plasează partea principală de variație a funcției de sub integrală la valori pozitive foarte mari.

Figura IX.1¹. Din graficul funcției

de integrat $e^{-\frac{(x-a)^2}{2a}}$ se observă că partea principală de variație a funcției este în jurul lui $x_0 = a$. Aceasta justifică extinderea limitei inferioare a domeniului de integrare de la 0 la $-\infty$.



Așadar, din cauza scăderii exponențiale a argumentului integralei, corecția datorată înlocuirii limitei inferioare în integrală cu $-\infty$ este nesemnificativă.

Dacă în integrala anterioară se schimbă variabila $x = a + y\sqrt{2a}$ se găsește

$$\Gamma(a+1) \cong e^{a \ln(a)-a} (2a)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = a^a e^{-a} (2a)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} t^{1/2} e^{-t} dt = a^a e^{-a} (2\pi a)^{1/2},$$

pe baza căreia se obține imediat formula lui Stirling. Într-adevăr, dacă se consideră a ca fiind număr natural, atunci, în baza relației (2), rezultă

$$n! = (2\pi n)^{1/2} (n/e)^n. \quad (4)$$

Logaritmând relația anterioară se obține a doua relație Stirling

$$\ln(n!) = n(\ln(n)-1). \quad (5)$$

1.4. Integrale Poisson

Aceste integrale speciale se definesc prin [6,8,16,36,40]

$$I(a) = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-ax^n} dx, \quad (6)$$

¹ Codul sursă în MAPLE pentru trasarea graficului din figura 1 este:

with(plots):

plot3d(exp(-(x-a)*(x-a)/2/a,x=-200..200,a=0..100);

în care $m \in \{0,1,2,\dots\}$, $n \in \{2,4,6,\dots\}$. Se observă imediat că pentru m impar integralele sunt nule iar pentru m par acestea se pot scrie sub forma

$$I(a) = 2 \int_0^{\infty} x^m e^{-ax} dx. \text{ Dacă se efectuează schimbarea de variabilă } y = ax^n,$$

integralele Poisson se reduc la integrala Euler

$$I(a) = 2 \int_0^{\infty} x^m e^{-ax} dx = \frac{1}{n} \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{n}\right)}{a^{\frac{m+1}{n}}}, \quad (7)$$

1.5. Integrala erorilor

Această integrală, cu aplicații multiple în teoria erorilor de măsură, se definește prin

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (8)$$

Dintre metodele analitice de calcul amintim aici [6,8,16,36,40] dezvoltarea în seria Taylor care are însă un domeniu restrâns de aplicabilitate. În aceste condiții, datorită importanței sale (de exemplu în aplicarea testului χ^2), este util ca această funcție să fie tabelată.

* 2. Algoritmi de integrare numerică

Evaluarea integralei

$$I = \int_a^b f(x) dx, \quad (9)$$

se face, în cazul metodelor de cuadratură numerică, prin divizarea intervalului de integrat în subintervale, de regulă de mărime egală, și aproximarea funcției de integrat pe fiecare subinterval prin polinoame de interpolare de diferite ordine. Fie divizarea uniformă $a = x_0, x_1, \dots, x_n = b$. Integrala (9) se aproximează prin suma

$$I = \sum_{k=0}^{N-1} \int_{x_k}^{x_{k+1}} f(x) dx, \quad (10)$$

2.1. Metoda trapezului

Se propune aproximarea integrandului din (9) printr-un polinom de interpolare de ordinul întâi [4,14,21,34]

$$f(x) \cong y_k + (x - x_k) \Delta y_k / h,$$

în care $h = x_{k+1} - x_k$ și $\Delta y_k = y_{k+1} - y_k$. În această aproximație se obține următoarea relație de aproximare

$$I \cong \frac{h}{2} \sum_{k=0}^{n-1} (y_k + y_{k+1}), \quad (11)$$

a cărei eroare de aproximare (eroarea de metodă) este de ordinul

$$|\varepsilon| \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} |\max f''|. \quad (12)$$

2.2. Metoda Simpson

Această metodă propune aproximarea integrandului din (9) printr-un polinom de interpolare de ordinul doi [4,14,21,34]

$$f(x) \cong y_k + (x - x_k) \frac{\Delta y_k}{h} + \frac{(x - x_k)^2}{2!} \frac{\Delta^2 y_k}{h^2}.$$

În această aproximație se obține următoarea relație de aproximare

$$I \cong \frac{h}{3} (y_0 + 4y_1 + 2y_2 + 4y_3 + \dots + 2y_{n-2} + 4y_{n-1} + y_n), \quad (13)$$

a cărei eroare de aproximare (eroarea de metodă) este de ordinul

$$|\varepsilon| \leq \frac{(b-a)^5}{180n^4} |\max f'''|. \quad (14)$$

2.3. Metoda Monte Carlo

Această metodă face parte dintre metodele stochastice de integrare numerică [4,14,21,34]. Pentru a preciza ideile să considerăm că funcția de integrat este pozitiv definită. Este necesar să determinăm valoarea maximă a funcției pe intervalul de integrare f_{max} . În acest mod se definește un domeniu bidimensional $\mathcal{I} = [a, b] \times [0, f_{max}]$ care va include graficul funcției. Reamintim că integrala are semnificația ariei de sub graficul funcției. Pentru evaluarea integralei se generează aleator puncte din domeniul $\mathcal{I}$ și se numără pe de o parte câte puncte au fost generate în total n_{total} și, pe de altă parte, câte puncte dintre cele generate verifică inegalitatea $y_k \leq f(x_k)$ pentru fiecare pereche (x_k, y_k) generată (adică câte puncte n_{arie} cad sub graficul funcției). Intuitiv este evident, dar acest fapt se poate demonstra și riguros, că raportul n_{arie}/n_{total} este proporțional cu aria de sub graficul funcției. Mai exact

$$I \equiv \lim_{n_{total} \rightarrow \infty} (b-a) f \max \frac{n_{ane}}{n_{total}} \quad (15)$$

Pentru funcții care nu sunt pozitiv definite este necesară determinarea maximului și minimului global precum și a punctelor în care funcția taie axa OX. În aceste condiții integrala se separă într-o sumă de integrale astfel încât, pe fiecare subdomeniu, funcția păstrează semn constant și se poate aplica algoritmul Monte Carlo.

Observație

Obținerea unor soluții corecte prin metoda Monte Carlo este esențial condiționată de calitatea generatorului de numere aleatoare.

2.4.3 Eliminarea singularităților din domeniul de definiție

Pentru utilizarea algoritmilor de integrare numerică este esențial ca singularitățile din domeniul de definiție să fie eliminate înaintea prelucrării numerice. Nu există metode standard de eliminare a singularităților, de aceea, în cele ce urmează, vom prezenta două exemple de integrale improprii pentru care se poate rezolva această problemă [4,6,8,14,21,34].

Fie integralele $I_1 = \int_0^1 \frac{e^x}{x^{1/2}} dx$, $I_2 = \int_0^{\infty} \frac{1}{(1+x)x^{1/2}} dx$. Prima integrală se

transformă imediat prin integrare prin părți în $I_1 = 2 \left(e - \int_0^1 x^{1/2} e^x dx \right)$. Se

observă că practic s-a eliminat singularitatea din $x = 0$. Al doilea exemplu prezintă singularități în ambele limite. Trebuie precizat că eliminarea celor două singularități presupune considerarea separat a două integrale, de forma

$$\int_0^{\infty} f(x) dx = \int_0^a f(x) dx + \int_a^{\infty} f(x) dx,$$

cu $a > 0$. Nu vom insista pe eliminarea singularității din $x = 0$, care se face în mod similar cu exemplul anterior, ci ne vom concentra atenția asupra singularității din $x \rightarrow \infty$. Pentru eliminarea acesteia, se efectuează schimbarea de variabilă $x = 1/u$ și se obține

$$\int_a^{\infty} \frac{1}{(1+x)x^{1/2}} dx = \int_0^{\frac{1}{a}} \frac{1}{(1+u)u^{1/2}} du = 2 \left(\frac{a^{1/2}}{1+a} + \int_0^{\frac{1}{a}} \frac{u^{1/2}}{(1+u)^2} du \right),$$

2.5. Erori de integrare numerică

Problema cea mai delicată a integrării numerice nu este însă realizarea unui program după un algoritm dat ci determinarea și controlul eficient al erorilor. Aceasta este de fapt cea mai dificilă problemă a analizei numerice, motiv pentru care mulți utilizatori ai tehnicii de calcul preferă să o ocolească, în cel mai bun caz apelând la produse software realizate de firme specializate. Fără a epuiza problematica calculului erorilor, vom prezenta în continuare metoda de estimare a erorilor. Trebuie făcută distincția dintre *erorile de metodă*, provenite din truncherea seriei Taylor la polinoame de diferite ordine, erori date de relațiile (12) și (14) în cazul metodei trapezului și, respectiv, Simpson, pe de o parte, și *erorile de rotunjire* care sunt datorate reprezentării interne cu un număr finit de cifre a oricărui număr real și propagării acestor erori, pe de altă parte. În timp ce eroarea de metodă este cunoscută și se poate evalua imediat, pentru eroarea de rotunjire calculele sunt mai laborioase. Astfel, în cazul metodelor de

cuadratură numerică integrala se evaluează cu $I = \sum_{k=0}^{N-1} \int_{x_k}^{x_{k+1}} f(x) dx = \sum_{k=0}^{N-1} I_k$.

Această relație conduce imediat la concluzia că

$$\varepsilon_I = \sum_{k=0}^{N-1} \varepsilon_{I_k},$$

în care ε_I este eroarea relativă asupra integralei I , ε_{I_k} este eroarea relativă asupra integralei I_k . Eroarea ε_{I_k} se evaluează pe baza relației de definiție; în cazul metodei trapezului avem

$$I_k = (y_k + y_{k+1})h/2,$$

care prin logaritmare și apoi diferențiere conduce la

$$\frac{dI_k}{I_k} = \frac{dh}{h} + \frac{y_k \frac{dy_k}{y_k} + y_{k+1} \frac{dy_{k+1}}{y_{k+1}}}{y_k + y_{k+1}},$$

de unde rezultă eroarea relativă

$$\varepsilon_{I_k} = \varepsilon_h + \frac{y_k \varepsilon_{y_k} + y_{k+1} \varepsilon_{y_{k+1}}}{y_k + y_{k+1}}.$$

Pentru evaluarea erorii ε_{y_k} se procedează în mod similar; se scrie expresia funcției $f(x)$, se logaritmează, se diferențiază și în final se obține expresia căutată. De exemplu, dacă considerăm că $f(x) = e^x$, atunci, în urma

logaritmării și diferențierii acestei expresii se obține $\frac{df(x)}{f(x)} = x \frac{dx}{x}$, care conduce la expresia

$$\varepsilon_{I_k} = \varepsilon_h + \frac{e^{x_k} x_k \varepsilon_{x_k} + e^{x_{k+1}} x_{k+1} \varepsilon_{x_{k+1}}}{e^{x_k} + e^{x_{k+1}}},$$

care prin sumare devine

$$\varepsilon_I = N\varepsilon_h + \varepsilon_x \sum_{k=0}^{N-1} \frac{e^{x_{k+1}} x_{k+1} + e^{x_k} x_k}{e^{x_{k+1}} + e^{x_k}},$$

în care am considerat $\varepsilon_{x_k} = \varepsilon_{x_k} = \varepsilon_x$. Ultima expresie se poate simplifica, în cazul formei particulare a funcției de integrat aleasă de noi ca exemplu, dacă se ține seama de faptul că $x_k = a + kh$ până la forma

$$\varepsilon_I = N\varepsilon_h + \varepsilon_x \sum_{k=0}^{N-1} \frac{x_k + ex_{k+1}}{1+e} = N\varepsilon_h + \varepsilon_x \left(a + \frac{he}{1+e} + \frac{h}{1+e} \frac{N(N-1)}{2} \right),$$

Așadar, eroarea relativă totală care se comite la evaluarea numerică a integralei $\int_a^b e^x dx$ este

$$\varepsilon_{total} = \varepsilon_{metoda} + \varepsilon_{rotunjire}.$$

3. Coduri sursă pentru integrarea numerică

Este un fapt cunoscut că la integrarea numerică are o deosebită importanță pasul de integrare. Din păcate utilizarea unui pas de integrare din ce în ce mai mic nu conduce automat la o creștere a preciziei de evaluare a integralei. Aceasta se explică prin faptul că o micșorare a pasului de integrare conduce la creșterea numărului de operații efectuate pentru integrare și deci implicit la acumularea erorilor de calcul. Alegerea unui pas optim de integrare trebuie să se facă având în vedere două obiective primul este minimizarea erorilor de metodă pe baza relațiilor de tipul (12), care dau o indicație grosieră asupra numărului de subintervale în care trebuie divizat intervalul pe care se integrează. În al doilea rând este vorba despre analiza propagării erorilor care trebuie efectuată obligatoriu mai ales că se lucrează în virgulă mobilă. De asemenea; multe dintre produsele software realizate de firme recurg la metode de integrare numerică cu pas variabil în vederea utilizării optime a resurselor sistemului.

3.1. Metode de cuadratură numerică

În cele ce urmează vom presupune că deja s-a ales, pe baza unei analize prealabile, pasul de integrare optim (presupus fix). Codul sursă prezentat în continuare are un caracter pur orientativ lăsând utilizatorului posibilitatea de a-l modifica după necesități

program metoda trapezului;

var

a,b,x,yi,y2,Integrala: real;

n,i:integer;

function f(u:real):real;

begin

f:= ...;

end;

{PROGRAM PRINCIPAL}

begin

write('a = ');

readln(a);

write('b = ');

readln(b);

write('n = ');

readln(n);

Integrala:=0;

for i:=1 to n do

begin

x:=a+(i-1)*(b-a)/n;

y1:=f(x);

x:=a+i*(b-a)/n;

y2:=f(x);

Integrala:=Integrala+(b-a)/2/n*(y1+y2);

end;

end.

În mod similar se poate realiza și programul pentru integrarea prin metoda Simpson.

3.2. Metoda Monte Carlo

program metoda Monte Carlo;

var

a,b,x,y,Integrala,max: real;

n,i,j:integer;

function f(u:real):real;

begin

f:= ...;

end;

```
procedure extremuum(var m:real);
```

```
var
```

```
  i:integer;
```

```
  x:real;
```

```
begin
```

```
  m:=f(a);
```

```
  for i:=1 to 10001 do
```

```
    begin
```

```
      x:=a+(b-a)*(i-1)/10000;
```

```
      if f(x)>m then m:=f(x);
```

```
    end;
```

```
end;
```

```
{ PROGRAM PRINCIPAL }
```

```
begin
```

```
  write('a = ');
```

```
  readln(a);
```

```
  write('b = ');
```

```
  readln(b);
```

```
  write(' n = ');
```

```
  readln(n);
```

```
  extremuum(max);
```

```
  randomize;
```

```
  j:=0;
```

```
  for i:=1 to n do
```

```
    begin
```

```
      x:=a+(b-a)*random;
```

```
      y:=max*random;
```

```
      if y<f(x) then j:=j+1;
```

```
    end;
```

```
    Integrala:= (b-a)*max*j/n;
```

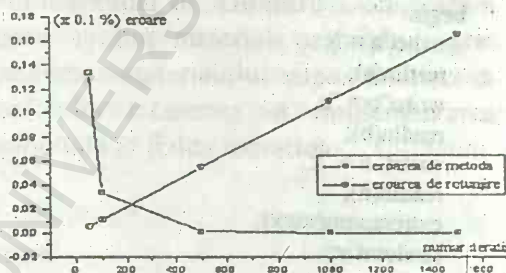
```
  end.
```



Acest cod sursă, ca și cele anterioare, deși funcțional, este doar orientativ, utilizatorul având libertatea de a-l modifica după necesități. În plus, trebuie precizat, așa după cum se observă din analiza sumară a codului sursă, că acesta a fost realizat în ipoteza că funcția de integrat este pozitiv definită. În cazul în care nu se întâmplă așa evident este necesar ca programul să conțină o procedură pentru determinarea zerourilor ecuației $f(x) = 0$, realizată de exemplu prin metoda înjumătățirii intervalului. În acest caz partea de program principal din codul sursa descris anterior devine o procedură pe care programul principal o va apela pentru fiecare subinterval în care funcția de integrat păstrează semn constant.

Programul de integrare numerică `integrare.pas` afișează valoare integralei pentru o funcție stabilită de utilizator, atât prin metoda trapezului cât și prin metoda Simpson. Dacă programului i se furnizează și expresiile derivatelor de ordinul doi și, respectiv, trei ale funcției de integrat atunci acesta poate afișa și eroarea relativă datorată metodei de integrare. De asemenea, prin definirea adecvată a erorii de rotunjire, corespunzătoare fiecărei funcții de integrat, programul afișează și eroarea de rotunjire. Pentru funcția $f(x) = e^{-x}$ datele furnizate de programa au folosit la trasarea graficului din figura IX.2. Se observă pe grafic că există o valoare optimă a pasului de integrare pentru funcția considerată.

Figura IX.2. Graficul dependenței erorii de rotunjire și al celei de metodă în funcție de numărul de diviziuni realizate pe intervalul de integrare.



4. Utilizarea soft-ului dedicat

Majoritatea mediilor de programare integrate (MATHEMATICA, MAPLE, MATHCAD, MATLAB, REDUCE, etc.) posedă rutine speciale de integrare numerică sau/și simbolică. În cele ce urmează vom exemplifica utilizarea pachetului MAPLE pentru evaluarea numerică a integralelor

improprii de forma $\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(x-a)^2}{2a}} dx$. Cu aceasta ocazie dorim să arătăm, pe de o

te, că implementarea algoritmilor de integrare numerică este extrem de simplă și, pe de altă parte, să completăm demonstrația sugerată în figura 1

prin reprezentarea grafică a raportului $\frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{(x-a)^2}{2a}} dx}{\int_0^{\infty} e^{\frac{(x-a)^2}{2a}} dx} \times 100(\%)$. Codul sursă este

următorul:

```

f:=a->100*(int(exp(-(x-a)*(x-a)/2/a),x=-infinity..0))/(int(exp(-(x-a)*(x-)/2/a),
x=0..infinity))
g:=x->evalf(f(x));
with(plots):
with(linalg):
A:=matrix(100,2,0);
for i from 1 to 100 do
A[i,1]:=g((i+49)/8)
od:
matrixplot(A,axes=boxed);

```

După cum se poate observa din codul sursă indicat apelul procedurii de integrare se face cu $\text{int}(f(x), x=a..b)$, în care $f(x)$ este funcția de integrat iar a și b sunt limitele domeniului de integrare.

5. Probleme

1. Să se realizeze un program în Turbo Pascal pentru integrarea numerică prin metoda trapezului, precizând prin calcul prealabil care este eroarea estimată asupra rezultatului având în vedere atât eroarea de metodă cât și propagarea erorilor.
2. Să se realizeze un program în Turbo Pascal pentru integrarea numerică prin metoda Simpson, precizând prin calcul prealabil care este eroarea estimată asupra rezultatului având în vedere atât eroarea de metodă cât și propagarea erorilor.
3. Să se realizeze un program în Turbo Pascal pentru integrarea numerică prin metoda Monte Carlo pentru funcții oarecare (nu neapărat pozitiv definite), precizând prin calcul prealabil care este eroarea estimată asupra rezultatului.
4. Să se studieze, prin simulări numerice, dependența funcțională dintre eroarea de integrare numerică și pasul de integrare în cazul metodei trapezului.
5. Să se studieze, prin simulări numerice, dependența funcțională dintre eroarea de integrare numerică și pasul de integrare în cazul metodei Simpson.

MODELAREA NUMERICĂ A EVENIMENTELOR ALEATOARE. INTRODUCEREA NOȚIUNII DE PROBABILITATE

1. Introducere

Nenumărate sunt fenomenele din jurul nostru care au o evoluție imprevizibilă, de la simpla aruncare a unei monezi până la complicata dinamică a atmosferei. În mod uzual astfel de fenomene, a căror dinamică depinde de prea mulți parametri pentru a putea fi strict deterministă, sunt numite aleatoare. Trebuie subliniat că există două nuanțe diferite ale utilizării noțiunii de eveniment aleator și, implicit, ale metodelor teoriei probabilităților. Prima face referire la existența unei nedeterminări apriori legată de evoluția unui sistem, nedeterminare care, principal, ar putea fi ridicată dacă am face efortul unei descrieri cât mai complete a sistemului. De exemplu, în cazul aruncării monezii, rezultatul este aleator din moment ce dinamica sistemului nu este studiată într-un spațiu al stărilor adecvat. În ultima instanță aceasta este o problemă de mecanică care are o soluție deterministă, numai că, pentru a obține soluția, ar trebui să luăm în calcul, de exemplu, care este fața cu care este aruncată moneda, care este punctul de sprijin al ei și care sunt valoarea, durata, direcția impulsului forței aplicate, ar trebui făcute ipoteze simplificatoare asupra omogenității monezii și asupra curenților de aer, etc. Aceasta ar complica tratarea matematică a problemei în sensul că dinamica sa este deterministă într-un spațiu cu un număr prea mare de parametri pentru a putea fi urmărită convenabil. Lucrurile se complică și mai mult dacă sistemul are un număr mare de componenți, care eventual interacționează, cum ar fi cazul unui gaz. În aceste situații au fost dezvoltate metode care permit să descriem evoluția sistemului într-un spațiu cu un număr redus de variabile cu deosebirea că sistemul are o mulțime de stări posibile la un moment dat. Aceste stări nu sunt echivalente în sensul că sistemul poate să se găsească în una dintre stări mai mult timp în comparație cu alta, adică starea este mai probabilă. De exemplu, în cazul aruncării unei monezi omogene este de așteptat ca o față să apară cu aceeași frecvență ca și cealaltă, deci stările sunt echiprobabile. Așa după cum ne așteptăm aceasta trebuie să se întâmple însă pentru un număr foarte mare de repetări ale evenimentului, teoretic infinit. Așadar legile statistice pot indica cu ce probabilitate sistemul se poate găsi într-o stare sau alta, ceea ce înseamnă că la o realizare particulară a evenimentului

este posibil să găsim sistemul în oricare dintre stările accesibile, oricât ar fi această stare de improbabilă. Pentru a sesiza a doua semnificație a noțiunii de aleator trebuie să facem referire la ipoteza de ergodicitate. Aceasta consfințește un lucru de bun-simț și anume, faptul că valoarea medie temporală a unei mărimi aleatoare este aceeași cu media în raport cu ansamblul, adică media ponderată în raport cu probabilitățile de realizare ale stărilor sistemului. Pare natural ca, dacă sistemul se găsește cu probabilitate mai mare într-o anumită stare, să admitem că aceasta este echivalent cu a spune că el va rămâne mai mult timp în acest domeniu din spațiul stărilor. Această ipoteză de bun-simț nu a fost însă demonstrată decât a posteriori prin faptul că, până în prezent, utilizând ipoteza nu s-au pus în evidență fenomene care să o infirme. Admiterea acestei ipoteze a condus la ideea echivalenței dintre ergodicitatea traiectoriei fazice a sistemului și caracterul haotic al dinamicii acestuia. Într-adevăr, dacă admitem ipoteza echivalenței și a egalei probabilități de realizare a oricărei configurații a sistemului, pentru a putea construi funcția de distribuție a stărilor sistemului, se admite, în subsidiar, necorelarea configurațiilor, adică caracterul haotic al dinamicii deterministe care ar genera aceste configurații. Aici apare a doua accepțiune a termenului de eveniment aleator prin raportarea sa la conceptul de haos. Raportarea aleatorului la haos a dus la cristalizarea ideii că de fapt ceea ce numim în mod uzual aleator este un "high dimensional chaos" (haos de dimensiune înaltă). Așadar, conceptul mai vast este cel de haos în care aleatorul pur este un caz particular. Este necesară această abordare sistemică ? Nu este oare o complicare inutilă ? Rezultatele acumulate în ultimii douăzeci de ani în teoria haosului arată că se impune din ce în ce mai acut această distincție deoarece, sisteme catalogate ca având o dinamică aleatoare s-au dovedit de fapt ca având o dinamică haotică de dimensiune mică ("low dimensional chaotic dynamics"). Rezultatul ? Astfel de sisteme sunt deterministe, ele au legi de evoluție strict deterministe și deci pot fi controlate.

2. Legea numerelor mari. Noțiunea de probabilitate

Una dintre cele mai cunoscute căi de a introduce noțiunea de probabilitate se bazează pe utilizarea noțiunii de frecvență relativă [25,37]. Astfel, fie evenimentul aleator ω care conduce la obținerea valorilor măsurabile $x_1, x_2, \dots, x_p$. Se poate, de exemplu, considera ca eveniment aleator aruncarea unui zar iar ca variabile măsurabile numărul de puncte care se

obțin la o aruncare a zarului. În acest caz, $x_1 = 1, x_2 = 2, \dots, x_6 = 6$. Este evident că dacă se repetă de k ori evenimentul $\wp$ atunci se poate construi un tablou de forma [16,25,37]

$$\wp: \begin{pmatrix} N_1 & N_2 & \dots & N_6 \\ x_1 & x_2 & \dots & x_6 \end{pmatrix},$$

prin care fiecărei valori x_i i se asociază numărul de cazuri din cele N în care s-a obținut această valoare. Numerele N_i satisfac condiția $N = \sum_{i=1}^6 N_i$.

Numim *frecvență relativă* de realizare în evenimentul $\wp$ a stării x_i , numărul

$$f_i = \frac{N_i}{N},$$

adică, raportul dintre numărul de cazuri în care s-a obținut valoarea x_i pentru variabila măsurată și numărul total de realizări ale evenimentului $\wp$.

Una dintre definițiile "clasice" ale noțiunii de probabilitate o identifică cu noțiunea de frecvență relativă [9,20,25,37]. Această definiție este justificată deoarece frecvența relativă are proprietatea remarcabilă de a fi stabilă; adică, repetând evenimentul $\wp$ de un număr mare de ori (NE), șirul valorilor frecvenței relative de realizare a stării x_i $\{f_i\}_{1 \dots NE}$ este convergent, limita sa fiind tocmai probabilitatea de a se realiza valoarea x_i ¹

$$p_i = \lim_{j \rightarrow \infty} \{f_i\}_j. \quad (2)$$

Demonstrația, mai curând afirmarea, valabilității trecerii la limită în (2), este cunoscută în teoria probabilităților sub numele de **legea numerelor mari**. Sensul relației (2) este acela că inegalitatea $|f_n - p| < \varepsilon$, cu $\varepsilon > 0$, pentru n foarte mare are probabilitate apropiată de unitate de a se realiza. Se spune că convergența șirului de frecvențe relative se realizează în probabilitate (către probabilitatea p).

Simone Laplace (1749-1827) a demonstrat **reciproca teoremei (legii) numerelor mari**: probabilitatea producerii unui eveniment cu frecvența f este cuprinsă între $(f - \theta \sqrt{2f(1-f)}, f + \theta \sqrt{2f(1-f)})$, $\theta \in (0, 1)$,

$$\text{cu probabilitatea } \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\theta e^{-t^2} dt + \frac{e^{-\theta^2}}{\sqrt{2\pi f(1-f)}}.$$

¹ Acest rezultat, fundamental în teoria probabilităților, este cunoscut sub numele de **teorema lui Bernoulli** și se enunță astfel: frecvența relativă converge în probabilitate către probabilitate [25,37].

De asemenea, Laplace introduce probabilitatea erorii, adică probabilitatea ca abaterea să fie cuprinsă între $(-x, +x)$ este

$$P = \frac{2}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} \int_0^x e^{-\frac{t^2}{2np(1-p)}} dt + \frac{1}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} e^{-\frac{x^2}{2np(1-p)}},$$

în care p este probabilitatea producerii evenimentului iar n este numărul de probe. Aceste teoreme, demonstrate de Laplace, sunt baza teoriei estimării, adică a determinării caracteristicilor statistice ale unei populații pe baza analizei unui lot reprezentativ.

Așadar, ne propunem, printre altele, să realizăm diverse evenimente aleatoare și să studiem convergența șirului frecvențelor relative.

3. Simularea numerică a evenimentelor aleatoare

Simulările numerice în care intervin fenomene aleatoare fac apel la generatorul de numere aleatoare încorporat sistemului de calcul [1,2,3,4,7,9,14,21, 24,32,34]. Trebuie să avem în vedere că aceste generatoare de numere aleatoare returnează valoarea unei funcții (funcția random). Cum valorile unei funcții sunt corelate prin însăși relația care definește funcția rezultă că, de fapt, se generează numere pseudo-aleatoare, adică cu un grad de corelare cât mai mic posibil. Calitatea generatorului de numere aleatoare se poate, și chiar trebuie, să fie verificată pentru a stabili în ce mod și cât de mult din legea statistică, care guvernează dinamica sistemului modelat, este influențată de o corelație introdusă artificial de mașină. În cele ce urmează se va considera că generatorul de numere aleatoare al mașinii pe care lucrăm este ideal [14,34].

Evenimentul aleator modelat în lucrarea de față este aruncarea unui "zar" cu n fețe. Aceasta se poate realiza prin definirea unei variabile aleatoare $x = 1 + \text{random}(n)$. Dacă $n=2$ atunci se modelează problema aruncării unei monede iar dacă $n=6$ atunci se obține o modelare a aruncării zarului. Indiferent de problema particulară tratată, probabilitatea teoretică de realizare a unei anumite fețe este $1/n$. În experimentul numeric realizat cu ajutorul programului **probabilitati.pas** utilizatorul își alege tipul "zarului" prin modificarea constantei n (valoarea predefinită este 6). Programul testează de câte ori apare o anumită valoare ("față" a "zarului") dintr-un anumit număr de încercări (nr_aruncari este constanta care stabilește dimensiunea populației test). Se evaluează frecvența relativă și eroarea relativă a acesteia în raport cu probabilitatea teoretică iar rezultatul este

afișat sub forma unei histograme (vezi figura X.1). Se constată că eroarea relativă medie descrește pe măsura creșterii populației test. În figura 2 este reprezentat graficul dependenței erorii relative medii de dimensiunea populației test.

4. Coduri sursă

Consecvenți ideii de a indica doar o eventuală cale pentru implementarea algoritmilor indicați, și de această dată vom sugera o posibilă abordare a problemei lăsând cititorului libertatea de a dezvolta propriile sale idei. În acest sens, codul sursa indicat este doar o sugestie de implementare a nucleului de iterare folosit pentru producerea unui șir de frecvențe relative:

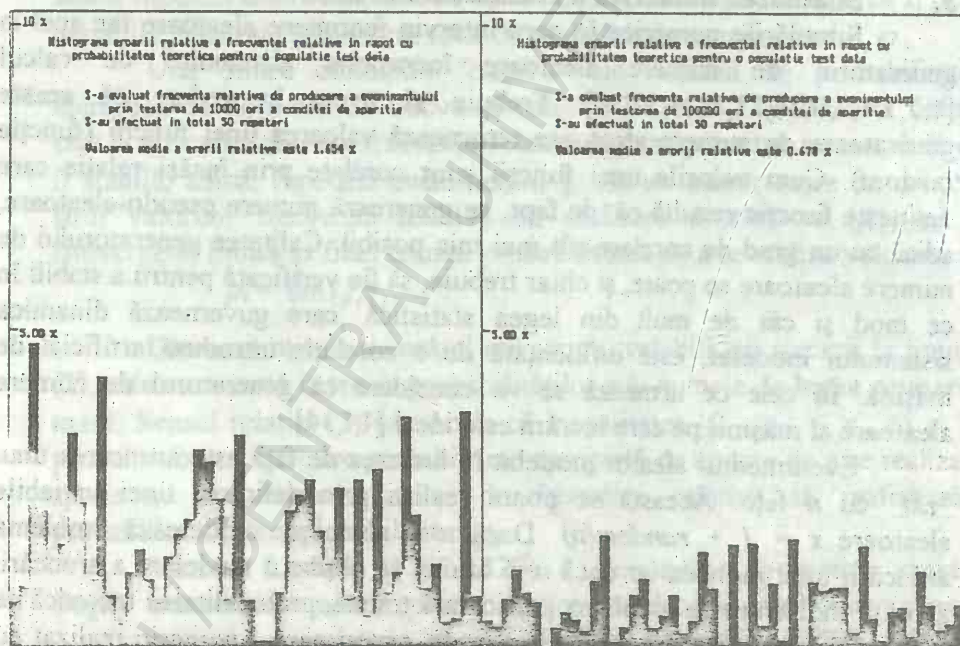


Figura X.1. Histograma șirului erorii relative a frecvențelor de realizare a unui eveniment pentru valori fixate ale populației test a) 10.000 aruncări ale "zarului" și, respectiv, b) 100.000 de aruncări ale "zarului". Valoarea medie a erorii relative este evaluată după 50 de repetări ale experimentului.

```
Randomize;
suma:=0;
for j:=1 to nr_repetari do
```

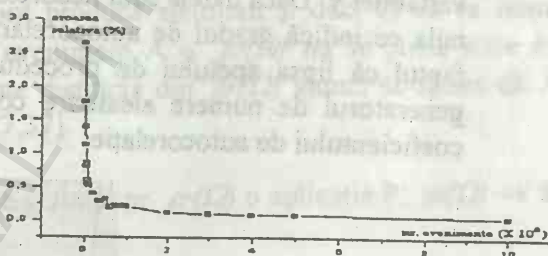
```

begin
  contor:=0;
  for i:=1 to nr_aruncari do
    begin
      x:=1+random(n);
      if x=2 then contor:=contor+1;
    end;
    frecventa_rel:=contor/nr_aruncari;
    eroare:=abs(n*frecventa_rel-1)*100;{in procente}
    suma:=suma+eroare;
  end;
  eroare:=suma/nr_repetari;

```

Codul sursă urmărește algoritmul descris anterior permițând evaluarea valorii medii a erorii relative a șirului frecvențelor relative raportată la probabilitatea teoretică. Variabila *eroare* care se extrage în final este valoarea medie a erorii relative. Programul *probabilitati.pas* are implementată o secvență de cod care permite vizualizare erorii relative (vezi figura X.1).

Figura X.2. Graficul erorii relative medii (%) funcție de dimensiunea populației de testare.



5. Probleme

1. Să se completeze codul sursă *probabilitati.pas* astfel încât să permită vizualizarea graficului dependentei frecvenței relative funcție de dimensiunea populației test (vezi figura X.2).
2. Sa se modifice programul astfel încât sa permită determinarea frecvenței relative de apariție a feței "1" a "zarului". Folosind setul de erori relative de apariție a feței "1" și respectiv "2" puteți determina dacă cele două evenimente sunt statistic independente.

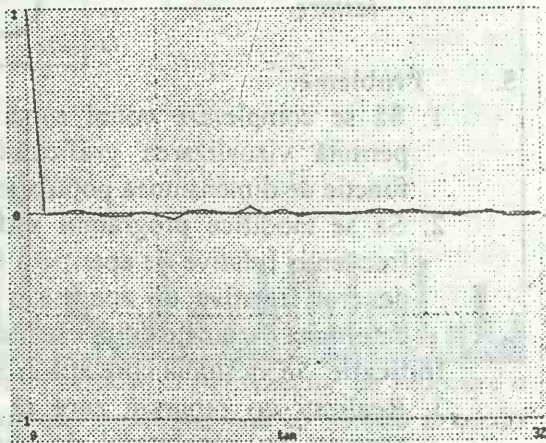
Indicație: Se va studia corelația erorilor relative.

3. Realizați un program care să vizualizeze distribuția numerelor generate cu generatorul de numere aleatoare. Evaluați calitatea generatorului de numere aleatoare.

Indicație: Aceasta se poate face în mai multe moduri. Dintre cele mai simple teste vom indica metoda abaterii pătratice și metoda funcției (coeficientului) de autocorelație. În cazul metodei abaterii pătratice

se dividează intervalul $(0,1)$ în K subintervale de mărime egală după care se generează M numere aleatoare în intervalul $(0,1)$ testând de fiecare dată în care subinterval se găsește numărul generat și incrementând contorul intervalului respectiv. Dacă $M \rightarrow \infty$ și mașina ar avea un generator de numere aleatoare cu distribuție uniformă atunci ar trebui ca toate subintervalele să aibă aceeași pondere, adică M/K . Suma pătratelor diferențelor dintre valoarea contorului fiecărui subinterval și valoarea teoretică a sa este o măsură a uniformității distribuției. Spre deosebire de metoda abaterii pătratice medii, metoda funcției de autorelație nu indică gradul de uniformitate a distribuției generate ci gradul de autocorelare a valorilor succesive generate. Astfel, pentru seria dinamică $y = y(t_i)$, în care am considerat variabila independentă (eventual variabila temporală) ca fiind discretă se definește momentul de autocorelație al variabilei discrete y prin relația $\mu(y, \tau) = \overline{(y(t_i) - \bar{y})(y(t_i + \tau) - \bar{y})}$ în care $\bar{y}$ este valoarea medie a variabilei y . Dacă datele sunt necorelate atunci μ are o valoare aproape nula ce indică gradul de autocorelare. Este remarcabil, și previzibil, faptul că lipsa apelului de procedură randomize, care inițializează generatorul de numere aleatoare conduce la o creștere sensibilă a coeficientului de autocorelație.

Figura X.3 Reprezentarea grafică (unități arbitrare) a funcției de corelație. Valoarea pentru care $\mu(\tau) = 0$ este $\tau = 0,6$. Aceasta arată că datele sunt necorelate.



VERIFICAREA NUMERICĂ A LEGILOR DE COMPOZIȚIE DEFINITE PESTE CÂMPURILE DE PROBABILITATE

1. Câmpuri de evenimente aleatoare. Probabilități. Legi de compoziție

Teoria statistică matematică studiază legile evenimentelor aleatoare. Dacă mulțimea evenimentelor elementare în care poate fi descompus un experiment statistic (probă) este finită atunci se spune că s-a realizat o *probă* peste un câmp finit de *evenimente*. Fie Ω mulțimea rezultatelor posibile ale unui experiment statistic (*probă*) și $\wp(\Omega)$ mulțimea părților lui Ω . Orice eveniment aleator este un element al mulțimii $\wp(\Omega)$. Două evenimente A_1 și, respectiv, A_2 , din $\wp(\Omega)$, se numesc incompatibile dacă $A_1 \cap A_2 = \emptyset$. Oricărui eveniment $A \in \wp(\Omega)$ îi corespunde un eveniment, notat A^C , numit *complementarul* lui A care are proprietatea că $\Omega = A \cup A^C$. Evenimentul A^C se bucură, de asemenea, de proprietatea că $A \cap A^C = \emptyset$, ceea ce arată că evenimentele A și A^C nu se pot produce simultan și deci $\emptyset$ se va numi *eveniment imposibil*. Dacă un eveniment $A \in \wp(\Omega)$ nu se poate scrie ca reuniunea altor două evenimente distincte din $\wp(\Omega)$ atunci se spune că A este un eveniment elementar [27,37].

Definiție

Se numește probabilitate definită pe $\wp(\Omega)$ o aplicație $P: \wp(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$ care satisface proprietățile:

- $P(A) \geq 0$ pentru orice $A \in \wp(\Omega)$;
- $P(\Omega) = 1$;
- $P(A_1 + A_2) = P(A_1) + P(A_2)$ pentru orice $A_1, A_2 \in \wp(\Omega)$ cu $A_1 \cap A_2 = \emptyset$.

În baza definiției date anterior pentru probabilitate se poate demonstra că au loc următoarele proprietăți [27,37]:

- $P(A^C) = 1 - P(A)$
- $P(\emptyset) = 0$;
- $0 \leq P(A) \leq 1$;
- Dacă $A_1, A_2 \in \wp(\Omega)$ cu $A_1 \subset A_2$ atunci $P(A_1) \leq P(A_2)$;
- Dacă $A_1, A_2 \in \wp(\Omega)$ atunci $P(A_2 - A_1) = P(A_2) - P(A_1 \cap A_2)$;
- $P(A_1 \cup A_2) = P(A_1) + P(A_2) - P(A_1 \cap A_2)$;
- $P(A_1 \cup A_2) \leq P(A_1) + P(A_2)$

Evenimentele $A_1, A_2 \in \mathcal{P}(\Omega)$ se numesc independente dacă $P(A_1 \cap A_2) = P(A_1) P(A_2)$.

Se numește probabilitate de producere a evenimentului A_2 condiționată de evenimentul A_1 raportul

$$\frac{P(A_1 \cap A_2)}{P(A_2)} = P(A_1|A_2).$$

În mod analog se poate defini probabilitatea de producere a evenimentului A_1 condiționată de evenimentul A_2

$$P(A_2|A_1) = \frac{P(A_1 \cap A_2)}{P(A_1)}.$$

Folosind proprietatea de comutativitate a intersecției a două mulțimi se obține relația $P(A_1)P(A_2|A_1) = P(A_2)P(A_1|A_2)$.

Familia de evenimente $(A_i)_{i \in I}$ care satisface condițiile $A_i \cap A_j = \emptyset$ pentru orice $i, j \in I$ și $\cup A_i = \Omega$ se numește *sistem complet de evenimente*. Pentru orice sistem complet de evenimente are loc formula probabilității totale

$$P(A) = \sum_{i \in I} P(A_i)P(A | A_i).$$

2. Verificarea cu ajutorul experimentului numeric a legilor de compunere a probabilităților. Algoritmi numerici

Lucrarea de față își propune să verifice prin intermediul experimentului numeric că, pentru evenimente independente (elementare), au loc relațiile [9]:

a) $P(A_1 \cup A_2) = P(A_1) + P(A_2);$

b) $P(A_1 \cap A_2) = P(A_1) P(A_2);$

c) $\frac{P(A_1 \cap A_2)}{P(A_2)} = P(A_1|A_2).$

În acest scop, programele de simulare numerică modelează două câmpuri de evenimente distincte. Astfel, programul `1_comp_1.pas` modelează aruncarea unui zar iar programul `1_comp_2.pas` simulează extragerea unei bile dintr-o urnă.

Programul `1_comp_1.pas`
Modelarea aruncării unui zar se face cu ajutorul variabilei

$x := 1 + \text{random}(6)^1$;

care descrie un câmpul de evenimente aleatoare $\{1,2,3,4,5,6\}$. În program sunt generate simultan două variabile aleatoare peste câmpul de evenimente $\{1,2,3,4,5,6\}$, echivalente aruncării simultane a două zaruri, și determină frecvența de apariție a unui număr par pe primul zar (evenimentul A_1) SAU frecvența de apariție a unui număr impar pe al doilea zar (evenimentul A_2). În mod similar se determină frecvența relativă de realizare a evenimentului A_1 SI A_2 .

Programul **l_comp_2.pas**

Este modelată extragerea unei bile dintr-o urnă în care se găsesc n_1 bile în total din care n_{1a} sunt albe iar restul negre. Extragerea unei bile presupune inițializarea "urnei" după următorul algoritm:

- se definește un vector cu n_1 elemente (urna) care este inițializat cu "0" (bile negre);
- se generează aleator un număr x din mulțimea $\{1,2,...,n_1\}$ și pe locul respectiv în vectorul definit anterior se scrie valoarea "1" (bilă albă), dacă anterior era "0", altfel se repetă pasul 2;
- se repetă pasul 2 până când s-au aranjat toate cele n_{1a} bile albe.

Extragerea efectivă a unei bile se face prin generarea unui număr aleator în mulțimea $\{1,2,..., n_1\}$ și citirea valorii înscrise pe locul respectiv în vectorul care se referă la urna considerată.

Ambele programe afișează frecvențele relative de realizare a celor două evenimente considerate A_1 și, respectiv, A_2 precum și frecvențele relative de realizare a evenimentelor A_1 SAU A_2 , A_1 SI A_2 .

3. Probleme

1. Care sunt factorii care influențează eroarea relativă pentru evenimentele compuse considerate ? Să se traseze graficul dependenței erorii relative medii pentru evenimentele A_1 SAU A_2 și, respectiv, A_1 SI A_2 funcție de numărul de repetări ale probei. Care este concluzia pe care o putem desprinde din analiza graficului ?
2. În ambele programe se generează succesiv două numere aleatoare care modelează două evenimente aleatoarea A_1 și, respectiv, A_2 . Pentru corectitudinea rezultatelor este esențial ca cele două

¹ Funcția *random* generează un număr aleator în intervalul $[0,1)$ atunci când nu are specificat un argument. Dacă este specificat un argument întreg, de exemplu *random(n)*, atunci această funcție generează numerele aleatoare întregi 1, 2, 3,..., n-1.

evenimente să fie independente. În ce sens și cu cât anume sunt influențate rezultatele de calitatea generatorului de numere aleatoare?

3. Pentru verificarea formulei probabilităților condiționate programul **l_comp_2.pas** simulează extragerea a două bile succesiv, fără returnarea bilei extrase. Cum este afectată corectitudinea rezultatelor de numărul de repetări ale experimentului și de calitatea generatorului de numere aleatoare ?

METODE NUMERICE DE ESTIMARE A PROPRIETĂȚILOR UNEI POPULAȚII. LOT REPREZENTATIV

1. Proprietățile statistice ale populațiilor. Lot reprezentativ

Statistica fundamentează teoretic metoda prin care valorile "reale", apriori necunoscute, ale observabilelor sunt estimate pe baza datelor experimentale. Fie următorul exemplu: un lot de bile de rulmenți urmează a fi supuse controlului de calitate în vederea determinării elipticității acestora. Pentru a trece testul de verificare a calității bilele trebuie să fie sferice, adică elipticitatea să fie nulă. Astfel, măsurând abaterea de la forma sferică am definit o măsură cantitativă pentru "proprietatea" unei "populații". Rezolvarea practică a problemei controlului de calitate nu presupune însă măsurarea excentricității fiecărei bile ci selectarea unui lot reprezentativ și determinarea proprietăților lotului. Prin extrapolare se consideră că și populația originală din care s-a extras lotul reprezentativ are aceleași proprietăți. Problema este că nu există criterii de construire a lotului reprezentativ. În aceste condiții se folosește metoda lotului aleator (random sample). Aceasta presupune ca fiecare element al populației originale are șanse egale de a fi selectat ca membru al lotului reprezentativ. Dacă lotul reprezentativ este suficient de mare există posibilitatea ca proprietatea lotului să aproximeze cu suficientă acuratețe proprietatea populației originale.

2. Metoda computațională de construire a lotului reprezentativ

Se generează cu ajutorul calculatorului loturi reprezentative de dimensiuni variabile. Pentru a rămâne în limitele problemei ipotetice pe care o avem de rezolvat (efectuarea unui test de calitate asupra unui lot de bile) să presupunem că dacă proprietatea (excentricitatea, în cazul de față) depășește o valoare prestabilită, notată aici cu $P \in (0,1)$ atunci elementul lotului nu trece testul de calitate. Pentru a modela proprietatea lotului se va considera că excentricitatea este o variabilă aleatoare cu valori în intervalul $(0,1)$. Atât pentru comoditatea evaluării cât și, mai ales, datorită inexistenței unor restricții suplimentare asupra distribuției excentricităților în lot, vom utiliza generatorul de numere aleatoare al calculatorului. Astfel, fie x valoare excentricității, generată aleator. Dacă $x \leq P$ atunci elementul din lot a trecut testul de control, altfel este respins. Programul având codul sursă afișat în

continuare determină, pentru fiecare valoare a dimensiunii lotului reprezentativ, mărimea estimată a lui P ca raport între numărul de elemente care au trecut testul și dimensiunea lotului. Este evaluată de asemenea și eroarea relativă (în procente) comisă la estimarea proprietății P față de valoarea reală. Codul sursă listat în cele ce urmează este astfel construit încât să introducă o eroare sistematică (ce afectează toate datele experimentale) determinată de parametrul α . Astfel, eroarea introdusă de acest parametru este $\alpha \cdot 100/P$ (%). În cele ce urmează este prezentată procedura principală (procedure estimator) prin care se stochează într-o matrice ponderea (procentuala) datelor care satisfac proprietatea dată pentru multipli ai unei dimensiuni minime a populației.

```

{*****}
procedure estimator(prob:real;k:integer;var m:matrice);
var
  j:longint;
  x,suma:real;
begin
  randomize;
  suma:=0.0;
  for j:=1 to k*dim_min do
    begin
      x:=random;
      if x <= prob then suma:= suma+1
    end;
  suma:=suma/k/dim_min;
  m[k]:=suma;
end;
{*****}

```

3. Probleme

1. Trasați graficul dependenței erorii relative funcție de dimensiunea lotului reprezentativ. Care este concluzia desprinsă ?
2. Valoarea reală a proprietății P este stabilită prin program ca fiind $\text{INT}(100 \cdot (P + \alpha)) / 100$, în care $\alpha = 0.01$. Cum influențează cantitatea α , care deplasează valoarea reală în raport cu cea de testat, dimensiunea lotului test ? Se poate stabili o dependență funcțională între dimensiunea minimă a lotului reprezentativ și cantitatea α pentru a asigura o eroare relativă de estimare a proprietății sub 10% ? Care sunt restricțiile problemei ?

METODE NUMERICE DE ESTIMARE A PROPRIETĂȚILOR POPULAȚIILOR COMPUSE

1. Introducere

Problema estimării unei proprietăți dintr-o populație omogenă este relativ rar întâlnită în practică. Să ne imaginăm o populație formată din bărbați adulți și o alta formată din femei adulte. Deoarece înălțimea medie a femeilor este mai mică decât cea a bărbaților este de presupus că acest fapt se va reflecta în proprietățile unui lot reprezentativ format din bărbați și femei. Dar, în ce mod lotul reprezentativ va reflecta proprietățile fiecărei populații în parte ? Pentru a genera o populație având aproximativ proprietățile celei reale vom folosi algoritmul propus de Box și Muller [9,10,14,34] pentru generarea unei proprietăți distribuite normal (Gaussian) cu media nulă și deviația standard $\sigma = 1$

$$A = \cos(2\pi \text{Random}) \sqrt{-2\lg(\text{Rndom})}.$$

2. Modelul computațional de generare a populațiilor compuse.

Codul sursă

Programul permite generarea a două populații A și, respectiv, B având mediile A_{med} și, respectiv, B_{med} diferite. Sunt trasate histogramele (graficele frecvențelor relative de realizare ale proprietăților - în cazul de față înălțimea - funcție de valoarea măsurată) corespunzătoare fiecărei populații și, în final, histograma corespunzătoare reuniunii celor două populații. În cele ce urmează sunt prezentate și discutate detalii legate de procedurile principale de calcul. Una dintre procedurile specifice, care va fi folosită și în programele următoare, este cea referitoare la reprezentarea grafică (procedure grafica). După cum se observă, ecranul grafic este împărțit în patru ferestre și toate reprezentările folosesc ca referință valorile variabilelor $(xe1,ye1)$ și, respectiv, $(xe2,ye2)$ care reprezintă coordonatele grafice ale colțului stânga-sus și, respectiv, dreapta-jos al ferestrei grafice.

```
{*****}
procedure grafica(ordin:char,var m:matrice;var min:real; var max:real);
var
  p,xe1,ye1,xe2,ye2,latime:integer;
begin
  case ordin of
    's': begin
      latime:=round(getmaxx/N_div);
```

```

xel:=0; yel:=round(getmaxy/2);
xe2:=getmaxx; ye2:=getmaxy;
outtextxy(xel+10, yel+10, 'Histograma comuna populatiilor A si B');
rectangle(xel, yel, xe2, ye2);
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)), ye2,
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)), ye2-round(getmaxy/3));
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)), ye2-round(getmaxy/4),
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min))+10, ye2-round(getmaxy/4));
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min))+20,
          ye2-round(getmaxy/4), '50 %');
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)), ye2-round(getmaxy/3)-5,
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min))+round(getmaxx/(max-
min)), ye2-round(getmaxy/3)-5);
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)),
          ye2-round(getmaxy/3)-15, '0');
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min))+round(getmaxx/(max-
min)),
          ye2-round(getmaxy/3)-15, '1');
for p:=1 to (N_div-1) do
  bar(xel+p*latime, ye2-round(m[p]*getmaxy), xel+(p+1)*latime, ye2);
end;
'a': begin
  latime:=round(getmaxx/2/N_div);
  xel:=0; yel:=0;
  xe2:=round(getmaxx/2); ye2:=round(getmaxy/2);
  outtextxy(xel+10, yel+10, 'Histograma populatiei A');
  rectangle(xel, yel, xe2, ye2);
  line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2), ye2,
        xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2), ye2-round(getmaxy/3));
  line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2), ye2-round(getmaxy/4),
        xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+10, ye2-round(getmaxy/4));
  outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+20,
          ye2-round(getmaxy/4), '50 %');
  line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2), ye2-round(getmaxy/3)-5,
        xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+round(getmaxx/(max-
min)/2), ye2-round(getmaxy/3)-5);
  outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2),
          ye2-round(getmaxy/3)-15, '0');
  outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-
min)/2)+round(getmaxx/(max-min)/2),
          ye2-round(getmaxy/3)-15, '1');
  for p:=1 to (N_div-1) do
    bar(xel+p*latime, ye2-trunc(m[p]*getmaxy), xel+(p+1)*latime, ye2);
  end;
'b': begin

```

```

latime:=round(getmaxx/2/N_div);
xel:=round(getmaxx/2); ye1:=0;
xe2:=getmaxx; ye2:=round(getmaxy/2);
outtextxy(xel+10,ye1+10,'Histograma populatiei B');
rectangle(xel,ye1,xe2,ye2);
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2),ye2,
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2), ye2-round(getmaxy/3));
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2),ye2-round(getmaxy/4),
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+10,ye2-round(getmaxy/4));
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+20,
          ye2-round(getmaxy/4),'50 %');
line(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2),ye2-round(getmaxy/3)-5,
      xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2)+round(getmaxx/(max-
min)/2),ye2- round(getmaxy/3)-5);
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-min)/2),
          ye2-round(getmaxy/3)-15,'0');
outtextxy(xel+round(abs(min)*getmaxx/(max-
min)/2)+round(getmaxx/(max-min)/2),
          ye2-round(getmaxy/3)-15,'1');
for p:=1 to (N_div-1) do
    bar(xel+p*latime,ye2-round(m[p]*getmaxy),xel+(p+1)*latime,ye2);
end;
else outtextxy(10,10,'something wrong')
end;
End;
{*****}

```

Pentru stocarea datelor generate conform distribuției teoretice dorite, s-a optat pentru scrierea acestora în fișier. Aceasta metodă de stocare a datelor, deși mai lentă decât stocarea în memoria internă, are avantajul extinderii înregistrării până la dimensiunea unui segment de disc (iar dacă se folosesc tehnici speciale de alocare prin stocarea segmentului și a deplasamentului în zona memoriei heap atunci practic dimensiunea fișierului poate fi atât de mare cât permite discul fizic). În plus, procedura nu apelează fișierul decât de patru ori fără a reduce semnificativ din performanțele programului de simulare.

```

{*****}
procedure wr_fis(ordin:char;N:integer,med:real);
var
    j:integer;
    x,dx:real;
    fis: text;
begin
    Assign(fis,'c:\users\lorin\test'+ordin+'.dat');

```



```

Rewrite(fis);
for j:=1 to N do
  Begin
    x:=med+cos(2*Pi*random)*sqrt(-2*ln(random)/ln(10));
    writeln(fis,x);
  end;
close(fis);
end;
{*****}

```

O altă procedură specifică programului, pe care o vom folosi și în aplicațiile urătoare, este cea care realizează histogramele pentru populațiile generate. Această procedură deschide fiecare fișier de date (corespunzător populațiilor de dimensiuni diferite) și separă datele pe clase transferate în matrice către programul principal.

```

{*****}
procedure histograme(ordin:char;var m:matrice; var minim,maxim:real);
var
  fis:text;
  j,k:longint;
  x,dx:real;
begin
  assign(fis,'c:\users\sorin\test'+ordin+'.dat');
  reset(fis);
  readln(fis,x);
  minim:=x;
  maxim:=x;
  close(fis);
  reset(fis);
  repeat
    begin
      readln(fis,x);
      if x < minim then minim:=x;
      if x > maxim then maxim:=x;
    end;
  until Eof(fis);
  close(fis);
  dx:=(maxim-minim)/n_div;
  reset(fis);
  repeat
    begin
      readln(fis,x);
      k:=trunc((x-minim)/dx);
      m[k]:=m[k]+1;
    end;
  until Eof(fis);
  close(fis);
end;

```

```

until Eof(fis);
close(fis);
for k:=1 to N_div do
  m[k]:=m[k]/N;
end;
{*****}

```

După cum se poate observa, programul este conceput pe principiul modular. Procedura **wr_fis** este cea care generează un fișier pe disc, folosind calea indicată, în care se stochează date generate cu ajutorul algoritmului indicat. Această procedură poate fi adaptată pentru a genera date cu o distribuție dorită de utilizator (binomială, exponențială, bimodală, uniformă, etc.). S-a optat pentru scrierea datelor în fișiere deoarece trebuie generată o populație suficient de mare (peste 10000 de date) ceea ce, dacă s-ar face prin stocarea în memoria principală ar duce imediat la blocarea programului. Dezavantajul metodei de stocare este timpul mai lent de acces la disc dar este compensat de flexibilitatea programului. Parametrul global care influențează această procedură este **N** (acum stabilit la 20.000) și care reprezintă numărul de date din fișierele generate. După obținerea celor două fișiere de date, notate în program cu "testa.dat" și, respectiv, "testb.dat" este apelată procedura **concatenare** care creează un fișier unic format prin alipirea celor două anterior create. Odată obținute fișierele de date se construiesc histogramele, sub forma unor matrici, cu ajutorul procedurii **histograme**. Fiecare matrice are un număr de elemente egal cu numărul claselor în care am împărțit valorile generate în fișierele de date. Acest parametru este global și este numit în program **N_div** (stabilit aici la 20). Fiecare element al matricei histogramei reprezintă procentul datelor care se afla în intervalul respectiv din totalul datelor din fișier. Aceste matrici sunt transferate procedurii **grafica** care le reprezintă pe monitor. Fiecare populație va apărea în dreptunghiul propriu cu indicarea unității de măsură corespunzătoare (vezi figura XIII.1).

3. Probleme

1. Cum este afectată histograma reuniunii celor două populații de distanța dintre cele două centre (mediile) celor două populații? Cum depinde această proprietate de dimensiunile populațiilor?
2. Să se determine distanța minimă dintre cele două valori medii ale populațiilor pentru care histograma trădează o bimodalitate.

3. Deoarece majoritatea metodelor de analiza statistică se referă la populații distribuite unimodal simetric (normale sau Gaussiene) cum testați dacă un anumit set de date (reflectând o proprietate a unei populații) respectă condiția de unimodalitate ?

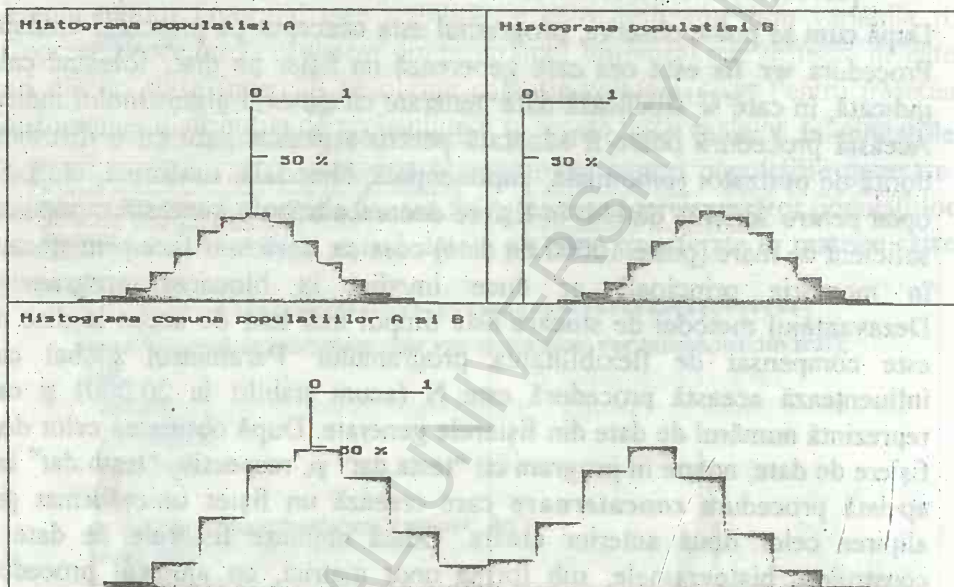


Figura XIII.1. Histogramele a două populații A și, respectiv, B, distribuite normal (Gauss), împreună cu histograma populației compuse (bimodale).

STUDIUL NUMERIC AL VALABILITĂȚII TEOREMEI CEBÎȘEV PENTRU DIVERSE TIPURI DE DISTRIBUȚII

1. Inegalitatea lui Markov. Teorema Cebîșev

Există variabile aleatoare pentru care funcția de repartiție $F(x)$, se poate defini ca primitivă a unei funcții reale $f(x)$, numită densitate de probabilitate, cu ajutorul relației:

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(u) du.$$

Astfel de funcții de repartiție se numesc absolut continue. Din definiția funcției de repartiție se obține

$$Prob(x \leq \xi < x + dx) = f(x)dx.$$

Dintre proprietățile densității de probabilitate menționăm [25,37]

1. $f(x) \geq 0$, pentru orice $x \in \mathbb{R}$;
2. $\int_{-\infty}^{\infty} f(u) du = 1$;
3. pentru orice $a < b$ are loc $P(a \leq \xi < b) = \int_a^b f(x) dx$.

Momentul de ordinul n al variabilei aleatoare continue ξ este $M_n(\xi)$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} x^n f(x) dx$$

Mediana variabilei aleatoare ξ este numărul M_0 definit prin $P(\xi \geq M_0) \geq 1/2 \leq P(\xi \leq M_0)$.

În legătură cu valoarea medie a unei variabile aleatoare are loc inegalitatea lui Markov: $P(\xi \geq \lambda M(\xi)) \leq 1/\lambda$.

Matematicianul Jules Bienayme a arătat, în 1839, că probabilitatea ca abaterea să nu fie, în valoare absolută, mai mare ca un număr pozitiv $l > \sigma$

(unde σ este dispersia) este cel puțin $1 - \frac{\sigma^2}{l^2}$. De exemplu, pentru distribuția

binomială $\sigma = \sqrt{npq}$ iar probabilitatea ca abaterea relativă să fie cuprinsă

între $-\varepsilon$ și $+\varepsilon$ este cel puțin egală cu $1 - \frac{pq}{n\varepsilon^2}$.

În 1867 matematicianul Pafnuti Cebîșev a reformulat rezultatul lui Bienayme sub forma teoremei care astăzi îi poartă numele și care afirmă că: *probabilitatea ca abaterea variabilei aleatoare ξ să fie cuprinsă între $\bar{\xi} - k\sigma$ și $\bar{\xi} + k\sigma$ este cel puțin egală cu $1 - 1/k^2$.*

Pentru a testa validitatea teoremei se generează patru populații diferite distribuite normal, uniform, exponențial și, respectiv, bimodal. Programul calculează valoarea medie și deviația standard pentru populația cu distribuția aleasă precum și numărul de date (procentual) cuprinse în intervalul $(\bar{x} - k\sigma, \bar{x} + k\sigma)$ pentru diverse valori ale lui k .

2. Verificarea numerică a teoremei Cebîșev. Coduri sursă

În momentul rulării programului Cebisev.pas apar două ferestre. În cea din stânga este reprezentată distribuția populației împreună cu mărimile principale ce o caracterizează (valoarea medie, dispersie, ordinul). În fereastra din dreapta este reprezentată fracțiunea din numărul total al populației supuse testării în funcție de mărimea parametrului k , ce controlează mărimea domeniului din jurul valorii medii în care se află datele experimentale. De asemenea, pe același grafic, este reprezentat procentul teoretic estimat pentru populația testată, pentru a putea realiza compararea cu experimentul numeric (vezi figura XIV.1).

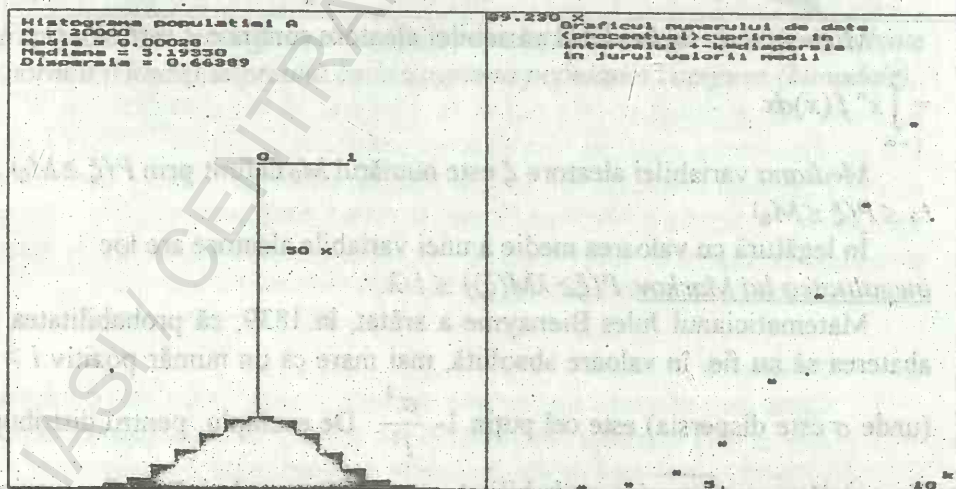


Figura XIV.1. Graficul distribuției populației test (normală) în (a) și graficul numărului de date (procentual) situate în intervalul $(\bar{x} - k\sigma, \bar{x} + k\sigma)$.

În cele ce urmează, sunt prezentate procedurile pentru separarea în clase a datelor experimentale și, respectiv, pentru reprezentarea grafică specifică aplicației (fereastra din dreapta). Una dintre procedurile specifice acestei aplicații este cea de testare a numărului de date care aparțin unei clase (aici prin clasă se înțelege un domeniu de mărime $2k\sigma$ situat în jurul valorii medii). Procedura "separare_clase" realizează separare într-un număr de clase stabilit de utilizator, prin variabila "nr_clase". Ponderea relativă (număr de date situate în intervalul specificat raportat la mărimea populației) este stocată într-o matrice ce se transferă programului principal pentru reprezentarea grafică.

```

{*****}
procedure separare_clase(a_med,a_disp:real;var nr_elem:clase);
var
  fisa:text;
  j:integer;
  x_loco:real;
begin
  assign(fisa,'c:\users\sorin\test_a.dat');
  for j:=1 to nr_clase do
    begin
      reset(fisa);
      repeat
        readln(fisa,x_loco);
        if ((x_loco<= a_med+j*a_disp/2) and (x_loco >= a_med-j*a_disp/2))
          then nr_elem[j]:=nr_elem[j]+1;
        until Eof(fisa);
      close(fisa);
    end;
  end;
{*****}

```

Reprezentarea grafică a datelor ponderii relative funcție de dimensiunile domeniului situat în jurul valorii medii se face cu ajutorul procedurii "grafica_cebasev".

```

{*****}
procedure grafica_cebasev(b_med,b_disp:real;var mat_clase:clase);
var
  j,x1,x2,y1,y2:integer;
begin
  x1:=round(getmaxx/2); y1:=0;
  x2:=getmaxx;y2:=getmaxy;
  rectangle(x1,y1,x2,y2);

```



```

for j:= 1 to nr_clase do
begin
  putpixel(xe1+round(j*getmaxx/2/nr_clase),ye2-round(getmaxy*mat_clase[j]/n),15);
  putpixel(xe1+round(j*getmaxx/2/nr_clase),getmaxy-round(getmaxy*(1-1/j)),10);
end;
end;
{*****}

```

3. Probleme

1. Să se modifice programul de modelare numerică astfel încât să fie generate populații cu distribuții bimodale, exponențiale și, respectiv, uniforme.
2. Să se modifice programul de modelare astfel încât să fie generate populații cu valori medii și deviații standard diferite.
3. Să se analizeze dependența erorii absolute (procentuale) între predicția teoretică și rezultatul numeric funcție de mărimea populației și de tipul de distribuție.

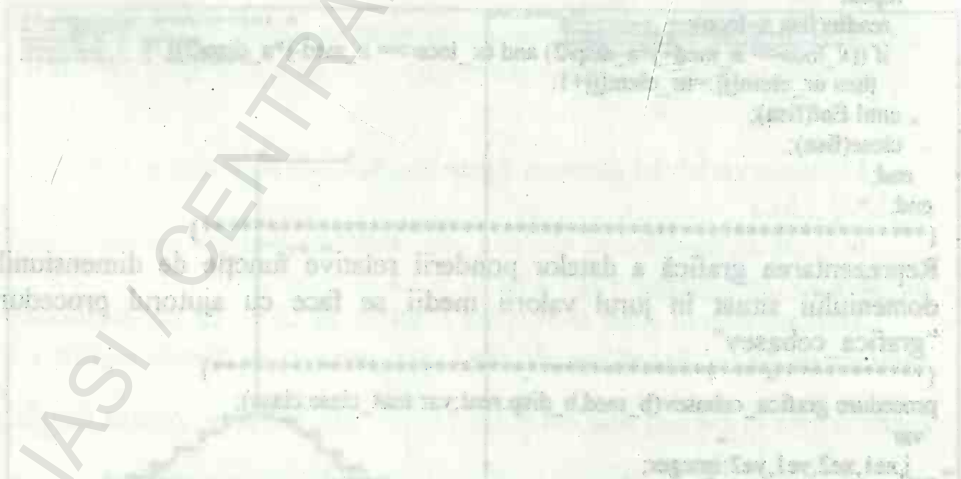


Figura XIV.1. Graficul distribuției normale (cu parametrii $\mu=0, \sigma=1$)

($\bar{x} - k\sigma, \bar{x} + k\sigma$).

MODELAREA NUMERICĂ A PROCESELOR ALEATOARE DESCRISE DE DISTRIBUȚIILE DISCRETE. DISTRIBUȚIA BINOMIALĂ ȘI DISTRIBUȚIA POISSON

1. Variabile aleatoare discrete. Distribuția discretă binomială și Poisson

Una dintre noțiunile fundamentale în teoria probabilităților este cea de *variabilă aleatoare*. Prin variabilă aleatoare se înțelege, în sens larg, o funcție reală definită pe mulțimea evenimentelor elementare asociate unui experiment [25,35,38].

Fie câmpul de evenimente Ω iar $(A_i)_{i \in I}$ sistemul complet de evenimente asociat câmpului. Se numește *variabilă aleatoare discretă* o funcție $\xi: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ având proprietățile:

- a) ξ ia valorile x_i , $i \in I$;
- b) $\{\omega \mid \xi(\omega) = x_i\} \in \mathcal{P}(\Omega)$, $i \in I$.

O variabilă aleatoare ξ se reprezintă uzual printr-un tablou de forma $\xi: \begin{pmatrix} x_i \\ p_i \end{pmatrix}$, $i \in I$, $\sum_{i \in I} p_i = 1$. Acest tablou se numește *distribuția* sau *repartiția* variabilei aleatoare ξ .

Principalele caracteristici (măsurî) globale asociate unei variabile aleatoare sunt *momentele* acesteia. Astfel, *momentul de ordin n* al unei variabile aleatoare ξ se definește prin $\xi^n = \sum_i x_i^n p_i$. Momentul de ordinul întâi este numit *valoare medie* a variabilei ξ și se obține din definiția generală ca fiind $\bar{\xi} = \sum_i x_i p_i$.

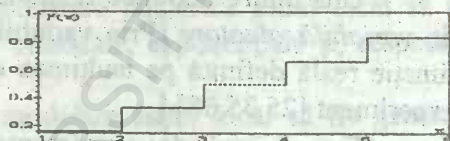
Variabila aleatoare $\eta = \xi - \bar{\xi}$ se numește *abaterea* variabilei aleatoare ξ față de valoarea medie. Dintre momentele abaterii variabilei aleatoare ξ , numite și *momente centrate*, cel mai des folosit pentru caracterizarea cantitativă a distribuției este cel de ordinul doi

$$(\Delta \xi)^2 = (\xi - \bar{\xi})^2, \text{ numit dispersie sau varianța, notat adesea cu } \sigma^2.$$

Pe lângă tabloul asociat unei variabile aleatoare se mai folosește funcția de repartiție care este definită prin $F(x) = \sum_{x_n \leq x} p_n$. De exemplu funcția

de repartiție a variabilei aleatoare $\xi: \left(\frac{1}{6}, \frac{2}{6}, \frac{3}{6}, \frac{4}{6}, \frac{5}{6}, \frac{6}{6} \right)$, care este asociată aruncării unui zar, are funcția de repartiție din figura XV.1.

Figura XV.1. Graficul funcției de repartiție pentru cazul aruncării unui zar echilibrat.



Funcția de repartiție are următoarele proprietăți:

- $F(x_1) \leq F(x_2)$ dacă $x_1 < x_2$;
- $F(x-0) = F(x)$, pentru $\forall x \in \mathbb{R}$;
- $\lim_{x \rightarrow -\infty} F(x) = 0$;
- $\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = 1$.

Legătura dintre variabila aleatoare și funcția de repartiție este asigurată de următoarele egalități

- $\text{Prob}(a \leq \xi < b) = F(b) - F(a)$;
- $\text{Prob}(a < \xi < b) = F(b) - F(a) - P(\xi=a)$;
- $\text{Prob}(a < \xi \leq b) = F(b) - F(a) - P(\xi=a) + P(\xi=b)$;
- $\text{Prob}(a \leq \xi \leq b) = F(b) - F(a) + P(\xi=b)$.

Una dintre situațiile frecvent întâlnite în practică constă în repetarea unui experiment care se realizează prin doar două evenimente elementare. Matematicianul J. Bernoulli a numit această distribuție particulară - distribuție binomială. Aceasta deoarece probabilitatea ca din n repetări ale experimentului să se realizeze de k ori evenimentul dorit (care are probabilitatea p de realizare într-un experiment particular și $q = 1-p$ de a nu se realiza) este

$$P_{n,k} = C_n^k p^k q^{n-k}, \quad (1)$$

care are forma termenului general al binomului Newton $(p+q)^n$.

Valoarea medie a unei variabile aleatoare care respectă o distribuție de tip binomial este $\bar{\xi} = \sum_{k=1}^n k C_n^k p^k q^{n-k} = np$, iar dispersia $\sigma^2 = npq$.

În 1774 matematicianul Simone Laplace a demonstrat că

$$\lim_{n \rightarrow \infty} C_n^x p^x (1-p)^{n-x} = \frac{1}{\sqrt{2\pi np(1-p)}} e^{-\frac{\left(\frac{x-np}{\sqrt{2np(1-p)}}\right)^2}{2}} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2)$$

în care valoarea medie $m = np$ iar $\sigma^2 = np(1-p)$. Această relație arată că pentru n foarte mare, dar cu np finit, distribuția discretă binomială tinde la distribuția normală (Gauss). Într-adevăr, dacă în relația (1) se înlocuiește variabila k prin abaterea sa față de valoarea medie: $l = k - np$, se obține

$$P_{n,l} = \frac{n!}{(l+np)!(nq-l)!} p^{l+np} q^{nq-l}. \quad (3)$$

Deoarece n este foarte mare este valabilă formula lui Stirling $n! \cong n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$ care, înlocuită în (3), conduce la

$$P_{n,l} = \frac{1}{\sqrt{\pi npqN}}, \quad (4)$$

unde $N = \left(1 + \frac{l}{np}\right)^{np+l+\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{l}{np}\right)^{nq-l+\frac{1}{2}}$. Logaritmand expresia lui N și ținând seama că, pentru n mare, $|l|/np$ și $|l|/nq$ sunt subunitare, are loc aproximația $N \cong e^{\frac{l^2}{2npq}}$ care, introdusă în (4), conduce la relația (2).

Un alt exemplu de distribuție discretă este cel al distribuției Poisson:

$$P(k) = \frac{\lambda^k}{k!} e^{-\lambda}, \quad (5)$$

unde $P(k)$ este probabilitatea ca variabila aleatoare k să i-a valorile $k=1,2,3,\dots$ iar λ este numit parametrul distribuției. Se verifică imediat [16,25,35,38] că valoarea medie și dispersia distribuției Poisson au valoarea λ . Această distribuție mai este numită uneori și legea evenimentelor rare.

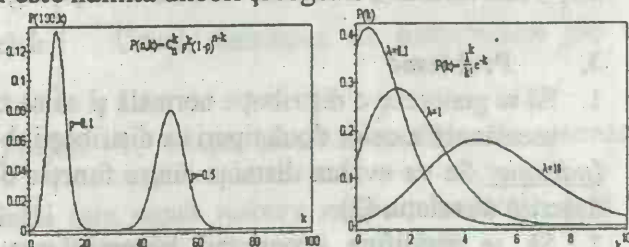


Figura XV.1. Graficul distribuției binomiale (a) și al distribuției Poisson (b).

2. Generarea numerică a distribuției binomiale și a distribuției Poisson. Determinarea valorii medii și a dispersiei

Programul **binomial.pas** modelează un eveniment aleator care are doar două posibilități de realizare. Probabilitatea de realizare a evenimentului favorabil este stabilită de către utilizator prin variabila p . Concret, *procedura eveniment* din programul **binomial.pas** testează de câte ori din nr_clase încercări se obține condiția $random < p$. Pentru trasarea histogrammei distribuției de probabilitate se repetă testarea de $nr\_repetari$ ori.

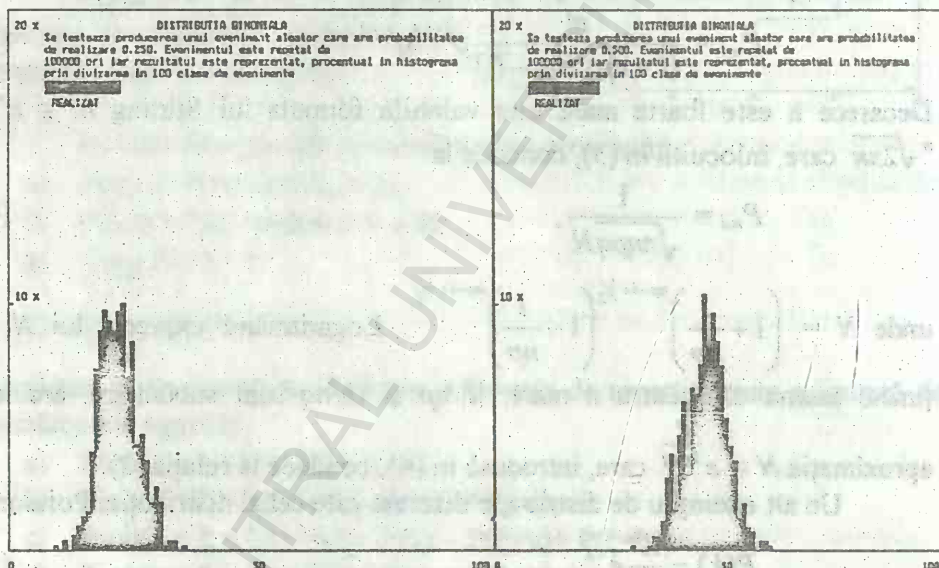


Figura XV.2. Histogramele distribuției binomiale pentru cazul în care probabilitatea de realizare a evenimentului favorabil este $p=0.25$ (a) și, respectiv, $p=0.5$ (b).

Programul permite, de asemenea, determinarea valorii medii și a dispersiei variabile aleatoare distribuite după legea binomială.

3. Probleme

1. Să se genereze o distribuție normală și să se compare cantitativ gradul de asemănare a celor două tipuri de distribuții: binomială și normală.

Indicație: Se va evalua distanța dintre funcția descrisă de relația (1) și cea descrisă de relația (2).

2. Să se modifice programul **binomial.pas** în sensul generării unei distribuții de tip Poisson.

MODELAREA NUMERICĂ A PROCESELOR ALEATOARE DESCRISE DE DISTRIBUȚII CONTINUE. COMPUNEREA DISTRIBUTIILOR

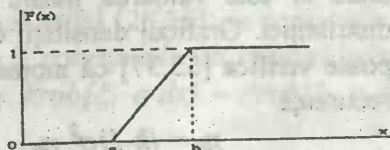
1. Distribuții continue. Mărimi caracteristice. Distribuția normală, logaritmică și exponențială

Dacă câmpul de evenimente Ω este continuu atunci și funcția de repartiție asociată (vezi tema "Modelarea numerică a proceselor aleatoare descrise de distribuții discrete. Distribuția binomială și distribuția Poisson") este continuă. Dacă toate valorile dintr-un anumit interval $[a, b]$ sunt egal-probabile atunci variabila aleatoare continuă ξ este *uniform distribuită*. Funcția de repartiție uniformă este caracterizată prin densitatea de probabilitate:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & \text{daca } x \in [a, b], \\ 0, & \text{altfel.} \end{cases} \quad (1)$$

Funcția de repartiție uniformă se obține prin integrarea densității de probabilitate (1).

Figura 1. Graficul funcției de repartiție uniformă



La fel ca în cazul distribuțiilor discrete, principalele caracteristici (măsuri) globale asociate unei variabile aleatoare continue sunt *momentele* acesteia. Astfel, *momentul de ordin n* al unei variabile aleatoare continue ξ , având densitatea de probabilitate $f(x)$, se definește prin

$$\overline{\xi^n} = \int_{-\infty}^{\infty} x^n f(x) dx \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \right)^{-1}. \text{ Uzul, densitatea de probabilitate } f(x) \text{ se}$$

alege astfel încât $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1$, relație numită condiția de normare.

Momentul de ordinul întâi este numit *valoare medie* a variabilei ξ și se obține, pentru o densitate de probabilitate normată, din relația

$$\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{\infty} x f(x) dx.$$

Observație: În definițiile anterioare s-a considerat că variabila aleatoare ξ are o distribuție continuă pe intervalul $(-\infty, +\infty)$. Există situații când variabilele aleatoare sunt definite pe subintervale ale axei reale și, în aceste cazuri, limitele de integrare corespund capetelor intervalului pe care se definește variabila aleatoare.

Variabila aleatoare $\eta = \xi - \bar{\xi}$ se numește *abaterea* variabilei aleatoare ξ față de valoarea medie. Dintre momentele abaterii variabilei aleatoare ξ , numite și *momente centrate*, cel mai des folosit pentru caracterizarea cantitativă a distribuției este cel de ordinul doi

$$\eta_2 = \overline{(\Delta\xi)^2} = \overline{(\xi - \bar{\xi})^2}, \text{ numit dispersie sau varianța, notat adesea cu } \sigma^2.$$

Pe lângă distribuția uniformă, sunt frecvent întâlnite în aplicații următoarele distribuții continue [15,25,35,37]:

1. normală (Gauss), definită prin densitatea de probabilitate

$$f(x, m, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-m)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2)$$

unde m este valoarea medie iar σ^2 abaterea pătratică medie asociată distribuției. Graficul densității de probabilitate este indicat în figura 2a. Se poate verifica [35,37] că momentele centrale de ordin k satisfac relația de recurență

$$\eta_k = (k-1)\sigma^2 \eta_{k-1}. \quad (3)$$

2. logaritmică, definită prin densitatea de probabilitate

$$f(x, m, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma x \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln x - m)^2}{2\sigma^2}}, \quad (4)$$

unde m este valoarea medie iar σ^2 abaterea pătratică medie asociată logaritmului variabilei aleatoare continue ξ . Graficul densității de probabilitate este indicat în figura 2b.

3. exponențială, definită prin densitatea de probabilitate

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x}, \text{ cu } \lambda > 0, x \in [0, \infty), \quad (5)$$

în care λ este numit parametrul repartiției (vezi figura 2c).

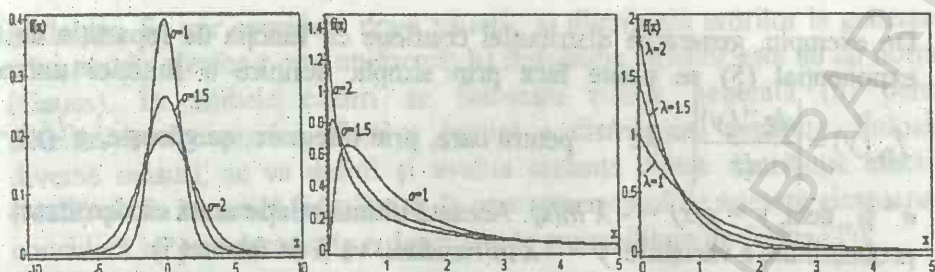


Figura 2. Graficele distribuțiilor continue de tip normal (Gauss) cu $m = 0$ (a), logaritmice (b) și, respectiv, exponențiale (c)

2. Metode numerice pentru generarea distribuțiilor continue folosind generatorul de numere aleatoare.

Generarea numerică a distribuțiilor continue cu ajutorul calculatorului numeric ridică problema compunerii distribuțiilor deoarece toate calculatoarele personale existente au implementat o funcție care generează numere pseudo-aleatoare cu distribuție uniformă.

Fie o variabilă aleatoare ξ_1 cu o distribuție continuă cunoscută, având funcția de repartiție $F_{\xi_1}(x) = \text{Prob}\{\xi_1 \leq x\}$ cunoscută. Fie o funcție univocă, g , care asociază fiecărei valori x a variabilei ξ_1 o valoare $y = g(x)$. Aceste valori, y , corespund unei transformări univoce a variabilei aleatoare ξ_1 într-o altă variabilă aleatoare ξ_2 . Pentru a determina densitatea de probabilitate asociată variabilei aleatoare ξ_2 se procedează astfel [25,35]: se consideră un interval infinit mic dy , centrat în y , căruia îi corespunde un interval infinit mic dx , centrat în $x = g^{-1}(y)$. În baza relației $\text{Prob}\{\xi_1 \in dx\} = \text{Prob}\{\xi_2 \in dy\}$ se găsește că [25,35]

$$f_{\xi_2}(y) = f_{\xi_1}(g^{-1}(y)) \left| \frac{dx}{dy} \right| = f_{\xi_1}(g^{-1}(y)) \left| \frac{dg^{-1}(y)}{dy} \right| \quad (6)$$

Cu (6) se poate genera orice tip de distribuție continuă pentru variabilele aleatoare folosind generatorul de numere (pseudo)aleatoare al calculatorului. Într-adevăr, din (2) și (6) rezultă, în cazul distribuției uniforme pe intervalul $[0,1)$, următoarea lege de compunere a distribuțiilor

$$f_{\xi_2}(y) = \left| \frac{dg^{-1}(y)}{dy} \right|, \quad (7)$$

în care s-a considerat $f_{\xi_1}(x) = \begin{cases} 1, & \text{daca } x \in [0,1), \\ 0, & \text{altfel.} \end{cases}$

De exemplu, generarea distribuției continue cu funcția de repartiție de tip exponențial (5) se poate face prin simpla definire a funcției univoce

$$f_{\xi_2}(y) = \left| \frac{dg^{-1}(y)}{dy} \right| = \lambda e^{-\lambda x} \text{ pentru care, prin integrare, se găsește, } g^{-1}(y) = -$$

$e^{-\lambda}$ și, deci, $y = g(x) = -\lambda \ln(x)$. Această ultimă relație arată că densitatea de probabilitate a variabilei $y = -\lambda \ln(\text{random})$ va fi de forma (5).

În principiu, metoda descrisă anterior se poate aplica pentru generarea distribuției continue pentru orice variabilă aleatoare. În realitate, există anumiți algoritmi optimizați pentru generarea densităților de probabilitate [9,10,14,34]. Astfel, pentru generarea unei variabile aleatoare a cărei distribuție să fie normală (Gauss) de parametri m (medie) și σ^2 (abaterea pătratică medie sau varianță), se folosește următoarea lege de compoziție:

$$y = m + \cos(2\pi x) \sqrt{-2\sigma^2 \ln(x)}, \quad (8)$$

în care x este o variabilă aleatoare cu distribuția uniformă în intervalul $[0,1]$ iar y este variabila aleatoare cu distribuție normală de parametrii indicați.

Programul realizat, în Turbo Pascal 7.0, permite utilizatorului generarea diferitelor tipuri de distribuții standard (uniformă, normală, logaritmică, exponențială) precum și orice altă distribuție cu o repartiție stabilită de utilizator. Sunt evaluate, de asemenea, media și dispersia pentru fiecare tip de distribuție.

3. Probleme

1. Să se demonstreze relația (3).
2. Să se evalueze valoarea medie și dispersia pentru densitatea de probabilitate definită prin (4).
3. Să se evalueze valoarea medie și dispersia pentru densitatea de probabilitate (5).
4. Să se determine, cu ajutorul relației (7), funcțiile care permit generarea distribuțiilor normală (2), logaritmică, (4) și exponențială (5), folosind generatorul de numere aleatoare al calculatorului.
5. Să se determine abaterea distribuțiilor generate cu funcțiile evaluate la problema 4, față de expresiile analitice (idealizate) corespunzătoare, datorată abaterii distribuției generatorului de numere aleatoare al calculatorului de la distribuția ideală (1).

Indicație: Se vor considera două situații: a) distribuția erorilor la generarea unui număr aleator x este uniformă; b) distribuția erorilor este de tip normal (Gauss). În ambele cazuri se folosește relația generală (6) pentru determinarea expresiei efective (reale) a distribuției generate. Folosind diverse măsuri, se va defini și evalua distanța dintre distribuție efectivă (reală) și cea teoretică (idealizată, în care generatorul de numere aleatoare se consideră că este descris de o densitate de probabilitate de forma (1)).

STUDIUL NUMERIC AL VALABILITĂȚII TEOREMEI LIMITĂ CENTRALĂ PENTRU DIVERSE TIPURI DE DISTRIBUȚII.

1. Introducere

Teoria probabilităților este, în esență, o teorie inductivă deoarece încearcă să stabilească proprietățile unei populații din măsurători asupra observabilelor efectuate pe un lot considerat reprezentative. Deoarece, inevitabil, numărul măsurătorilor este întotdeauna limitat stabilirea valorilor *reale* ale observabilelor nu este posibilă. În aceste condiții, teoria probabilității, și teoria estimării în particular, construiește instrumentele practice ale analizei datelor experimentale, oferind informații asupra valorilor cele mai probabile, intervalele de încredere, etc [25,35,37].

Fie un experiment, repetat de n ori, pentru care se obțin valorile observabilei (variabila aleatoare) $x_1, x_2, \dots, x_n$. Acest set al valorilor observabilei se numește *selecție* de volum n . Selecția este numită *reprezentativă* dacă toate valorile x_i au aceeași probabilitate de a intra în componența ei. Cu ajutorul valorilor măsurate experimental se pot construi momentele de ordinul r asociat selecției [25,37]:

$$\bar{x}_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^r, \quad (1)$$

precum și momentele centrate de ordinul r

$$\bar{\mu}_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^r. \quad (2)$$

În teoria probabilităților se demonstrează că momentele de selecție (1) și (2) sunt estimări absolut corecte ale momentelor teoretice corespunzătoare.

Una dintre teoremele fundamentale în legătură cu estimările valorilor unui set finit de date experimentale este **teorema limită centrală**: fie $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ un set finit, sau numărabil, de variabile aleatoare caracterizate de valorile medii m_i , $i = 1 \dots n$ și dispersiile σ_i ; variabila aleatoare

$$\xi = \frac{\bar{\xi}_i - m_i}{\sigma \sqrt{2/\sqrt{n}}}, \quad (3)$$

are o repartiție normală atunci când $n \rightarrow \infty$.

2. Verificarea numerică a teoremei limită centrale. Coduri sursă

În scopul verificării validității teoremei limită centrale programul de simulare numerică `th_lim.pas` generează un lot reprezentativ având o distribuție impusă de utilizator (normală, logaritmică, exponențială, etc.) și construiește histograma asociată distribuției variabilei aleatoare (3), prin repetarea generării lotului reprezentativ de un anumit număr de ori (vezi figura XVII.1).

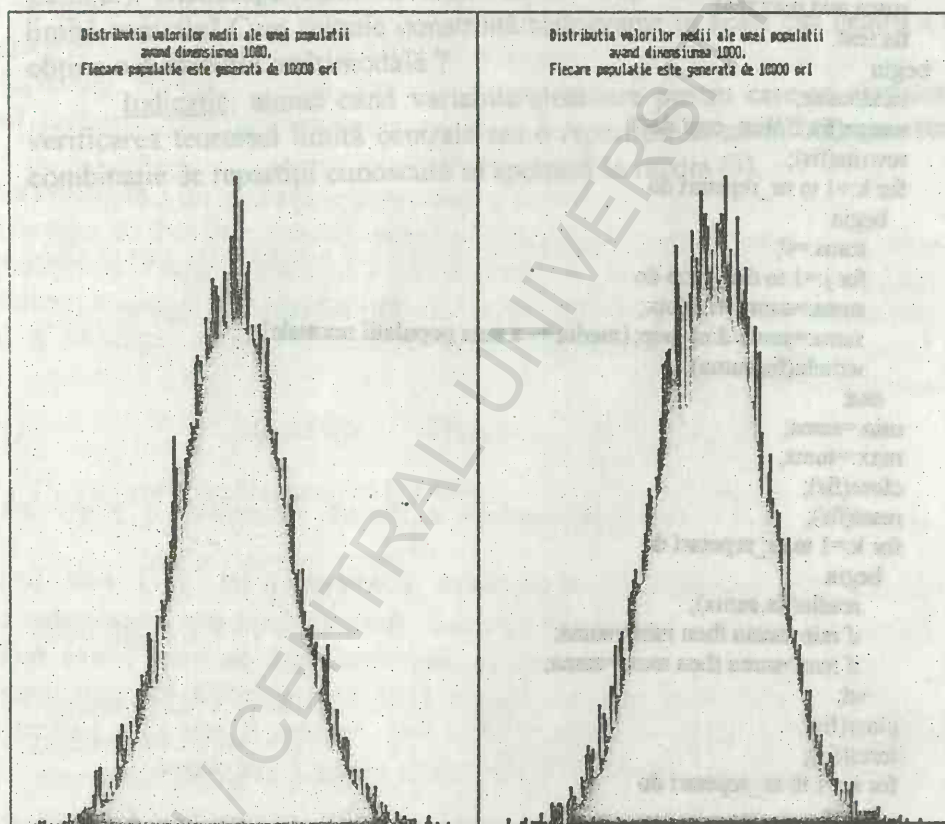


Figura XVII.1. Histograma asociată distribuției valorii medii a unei variabile aleatoare cu o repartiție de tip uniform (a) și, respectiv, exponențial (b).

Programul, scris în Borland/Turbo Pascal 7.0, conține o procedură principală care: generează o variabilă aleatoare cu repartiție dorită (uniformă, normală, exponențială, etc.) și o stochează într-un fișier pe hard-disk; evaluează valoarea medie și dispersia asociată repartiției pentru o

populație de mărime *dim_pop* (stabilită de utilizator); realizează împărțirea în clase a valorii medii în vederea trasării histogramei. De exemplu, pentru verificarea teoremei limită centrale folosind o populație cu repartiție uniformă se poate folosi următoarea procedură:

```
procedure generare_uniform(var mat: matr);
var
```

```
  j,k,l:integer;
```

```
  suma,min,max:real;
```

```
  fis:text;
```

```
begin
```

```
  randomize;
```

```
  assign(fis,'F:\lim_cent.dat');
```

```
  rewrite(fis);
```

```
  for k:=1 to nr_repetari do
```

```
    begin
```

```
      suma:=0;
```

```
      for j:=1 to dim_pop do
```

```
        suma:=suma+random;
```

```
        suma:=suma/dim_pop; {media +- a unei populatii normale}
```

```
        writeln(fis,suma);
```

```
      end;
```

```
  min:=suma;
```

```
  max:=suma;
```

```
  close(fis);
```

```
  reset(fis);
```

```
  for k:=1 to nr_repetari do
```

```
    begin
```

```
      readln(fis,suma);
```

```
      if min<suma then min:=suma;
```

```
      if max>suma then max:=suma;
```

```
    end;
```

```
  close(fis);
```

```
  reset(fis);
```

```
  for k:=1 to nr_repetari do
```

```
    begin
```

```
      readln(fis,suma);
```

```
      l:=round(nr_clase*(suma-min)/(max-min));
```

```
      mat[l]:=mat[l]+1;
```

```
    end;
```

```
end;
```

Programul *th_lim.pas* conține, de asemenea, proceduri pentru generarea altor tipuri de distribuții și pentru reprezentarea grafică.

3. Probleme

Folosind programul `th_lim.pas`, să se compare principalele caracteristici ale distribuției valorii medii, obținute prin modelare numerică, cu valorile estimate teoretic, pornind de la relația (3), din enunțul teoremei limită centrale. Să se modifice programul `th_lim.pas` astfel încât variabilele aleatoare generate să aibă distribuții diferite (de exemplu, un anumit număr de generări se fac cu distribuția uniformă, apoi cu distribuția normală ș.a.m.d.). Distribuția valorilor medii se mai supune în acest caz teoremei limită centrale? Cum trebuie construită histograma în acest caz pentru a nu obține o distribuție multimodală?

Indicație: atunci când variabila aleatoare pentru care se efectuează verificarea teoremei limită centrale are o repartiție necunoscută sau este o combinație de repartiții cunoscute se apelează la relația (3).

MODELAREA NUMERICĂ A MIȘCĂRII BROWNIENE

1. Mișcarea browniană. Ecuația stochastică Langevin.

În 1827 botanistul englez Robert Brown observa cu ajutorul microscopului existența unei mișcări continue și dezordonate a unor particule de polen aflate în suspensie în apă. Prima explicație a fost legată de existența unor *forțe vitale* care ar anima particulele de polen. Observații ulterioare ale mișcării browniene au arătat că aceasta se manifestă și în cazul suspensiilor de particule anorganice și, deci, are un caracter universal. Fizicianul J. Perrin (1908) a determinat, pentru prima dată, numărul lui Avogadro din studiul mișcării browniene.

Prima formulare cantitativă a fenomenului aparține lui Langevin care consideră că mișcarea unei particule în suspensie este similară cu mișcarea unei molecule într-un gaz, cu deosebirea că în cazul mișcării browniene particulele sunt suficient de mari pentru a interacționa tot timpul cu mediul. Această interacțiune determină o forță fluctuantă care se regăsește și în ecuațiile de mișcare

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}, \quad \frac{d\vec{p}}{dt} + \gamma\vec{p} = m\vec{f}(t), \quad (\vec{p} = m\vec{v}), \quad (1)$$

unde $\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$ este coeficientul de frecare dinamică, $\eta = \rho\nu$ este vâscozitatea dinamică (ν vâscozitatea cinematică) iar $\vec{f}(t)$ este forța fluctuantă raportată la unitatea de masă. Această forță are proprietatea că media temporală, pe un interval de timp "suficient de mare", este nulă. Datorită acestei observații că ecuația (1b) este valabilă în aproximația numerelor Reynolds mici ($Re = vR/\nu \ll 1$, în care R este raza particulei aflate în suspensie). Înmulțind scalar relația (1) cu $\vec{r}$, se obține

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} r^2 + \frac{1}{2} \gamma \frac{d}{dt} r^2 = v^2 + \vec{r} \cdot \vec{f}(t). \quad (2)$$

Mediind fiecare termen pentru un interval de timp "suficient de mare", și având în vedere că $\vec{r}$ și $\vec{f}(t)$ sunt mărimi necorelate, rezultă

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle + \gamma \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{m}, \quad (3)$$

unde s-a notat cu $\langle \dots \rangle$ media temporală și s-a admis valabilitatea teoremei echipartiției energiei pe grade de libertate $\left(\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3kT}{2} \right)$, k fiind constanta lui Boltzmann iar T temperatura de echilibru a sistemului. Soluția ecuației (3) este

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{\gamma m} \left(t - \frac{1}{\gamma} + \frac{1}{\gamma} e^{-\gamma t} \right), \quad (4)$$

pentru scrierea căreia s-au considerat următoarele condiții inițiale $\bar{r}(t=0) = 0$, $\bar{v}(t=0) = 0$. Pentru $t \ll 1/\gamma$ soluția (4) devine

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{\gamma m} t. \quad (5)$$

Pe de altă parte, din legea lui Fick

$$\bar{j} = -D \nabla n(\bar{r}, t), \quad (6)$$

unde D este coeficientul de difuzie, n este densitatea de particule iar $\bar{j}$ este fluxul de particule, combinată cu ecuația de continuitate $\nabla \cdot \bar{j} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$, se găsește

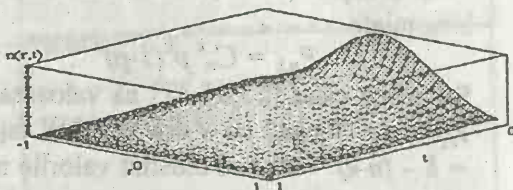
$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n. \quad (7)$$

Una dintre soluțiile ecuației (7) este

$$n(\bar{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}.$$

(vezi figura XVIII.1).

Figura XVIII.1. Graficul dependenței concentrației funcție de timp și de poziția spațială.



Valoarea medie a împrăstierii se evaluează din

$$\langle r^2 \rangle = \iiint r^2 n d\bar{r} = 6Dt. \quad (8)$$

Comparând (8) și (5) se obține

$$D = \frac{kT}{\gamma m} \quad (9)$$

Definind mobilitatea unei particule ca raportul între viteza termică și forța ce acționează asupra unității de masă, se poate rescrie (9) în forma

$$D = kT \cdot \text{mobilitatea}.$$

Până acum s-a considerat mișcarea browniană pe un domeniu temporal dt suficient de mare, pentru a fi valabilă relația de mediere (3) și, în același timp, $dt < 1/\gamma$. În plus, s-a observat că relația de mediere are soluție care concordă cu ecuația difuziei (7) după un interval de timp "suficient de mare". Așadar, în cazul mișcării browniene există două scări de timp $t_1 = 1/\gamma$ și $t_2 = L^2/D \gg t_1$, unde L este dimensiunea caracteristică a sistemului. Prima scară de timp definește etapa cinematică a mișcării browniene, în care are loc stabilirea echilibrului termodinamic local între particulă și substrat (termalizarea funcției de distribuție). A doua etapă, caracterizată prin procese mult mai lente, este cea de difuzie. Separarea celor două scări de timp este însă în mare măsură arbitrară. Studiul mișcării browniene a determinat dezvoltarea metodei proceselor stochastice în fizica statistică a proceselor de neechilibru.

Analogul discret al mișcării browniene îl reprezintă mișcarea aleatoare a unei particule într-o rețea, numită latică (random walk - RW).

În cazul mișcării aleatoare pe o latică unidimensională se consideră că particula efectuează salturi în nodurile vecine (stânga și dreapta) cu probabilitate p , respectiv, $1-p$. Pentru mișcarea unidimensională se poate evalua analitic probabilitatea ca din n pași efectuați k dintre aceștia să fie spre dreapta (ceilalți fiind efectuați spre stânga) cu ajutorul distribuției binomiale

$$P_{n,k} = C_n^k p^k (1-p)^{n-k} \quad (10)$$

Se poate arăta [25,35,37] că valoarea medie $\langle k \rangle = np$ și că $\langle k^2 \rangle = n(n-1)p^2 + np$. Notând cu d distanța RW față de poziția sa inițială are loc relația $d = k - (n-k) = 2k - n$. Folosind valorile medii anterioare rezultă că, pentru RW unidimensional, $\langle d \rangle = n(2p-1)$ și $\langle d^2 \rangle = n^2 \left[(2p-1)^2 + \frac{4p(1-p)}{n} \right]$.

În cazul multidimensional distribuția de probabilitate este determinată de tipul simetriei lăței suport (rectangulare, hexagonale, cubice, etc.). De exemplu, într-o latică cu simetrie cubică probabilitatea ca RW să se afle la distanța R de punctul inițial, după parcurgerea a n pași, este

$$P_N(\bar{R}) = \left(\frac{3}{2\pi N} \right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2N}},$$

care conduce la $\langle R \rangle = 0$ și $\langle R^2 \rangle \propto N$.

2. Modelul computațional discret al mișcării browniene (random walk)

Programul realizat, **brown.pas**, oferă utilizatorului un meniu care, în momentul de față are două opțiuni: 1. Modelarea mișcării bidimensionale (prin apăsarea tastei "u") și 2. Modelarea mișcării bidimensionale (prin apăsarea tastei "b"). Programul este construit modular având două proceduri separate, una pentru modelarea mișcării unidimensionale și cealaltă pentru mișcarea bidimensională. În cazul studiului mișcării unidimensionale fereastra activă are trei sub-festre (vezi figura XVIII.2a). În fereastra superioară se poate urmări mișcarea, pas cu pas, a particulei, iar în ferestrele inferioare sunt afișate graficele valorilor medii ale distanței (stânga) și, respectiv, ale pătratului distanței în funcție de timp.

În cazul studiului mișcării bidimensionale fereastra activă are două sub-festre (vezi figura XVIII.2b). Ca și în cazul anterior, în fereastra superioară se poate urmări mișcarea particulei în plan iar în fereastra inferioară este reprezentat graficul distanței medii a particulei față de punctul inițial în funcție de timp.

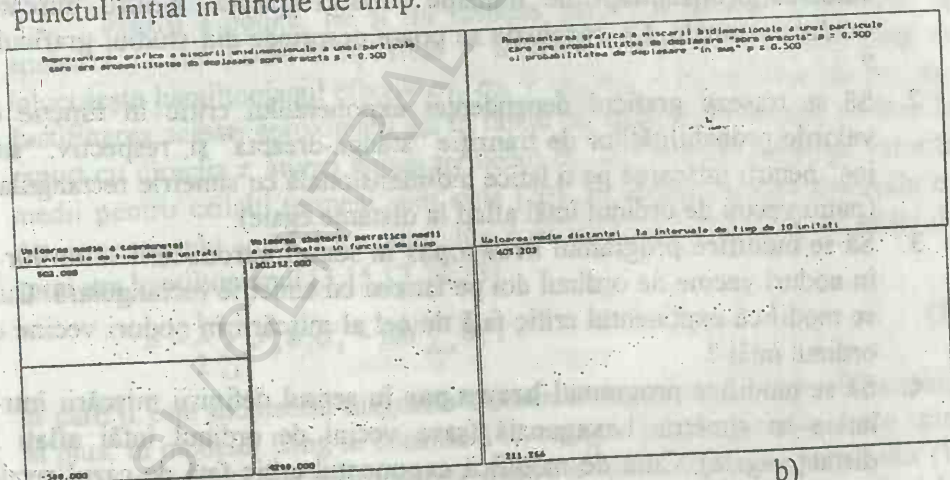


Figura XVIII.2. Grafice ale distanței medii și pătratului distanței medii în funcție de timp pentru mișcare unidimensională (a) și respectiv, ale distanței medii în funcție de timp pentru mișcarea bidimensională (b).

Există o serie de constante care controlează dinamica sistemului: $nr\_repetari$ care controlează numărul de reluări ale programului, cu aceleași condiții inițiale, în vederea calculării valorilor medii; nr_pasi care reprezintă numărul de rulări pentru care se înregistrează o valoare pentru distanța străbătută de RW prin latică; nr_clase reprezintă numărul de rulări ale programului cu un număr de pași de modelare crescând cu nr_pasi (corespunde numărului de puncte figurative de pe graficele inferioare – vezi figura XVIII.2a și XVIII.2b). De asemenea, prin program se pot controla probabilitățile de tranziție “stânga-dreapta” și “sus-jos” prin parametri adecvați. În cazul mișcării browniene pătratul distanței medii străbătute de particulă este legat de numărul de pași de simulare (timpul de mișcare) printr-o relație de forma

$$\langle r^2 \rangle = n^v,$$

în n este numărul de pași de simulare și v este cunoscut sub numele de *exponentul critic al RW*. Programul **brown.pas** permite determinare exponentului critic, atât în cazul mișcării unidimensionale cât și al celei bidimensionale pe latică cu simetrie rectangulară.

3. Probleme

1. Să se traseze graficul dependenței exponentului critic în funcție de valoarea probabilității de tranziție “stânga-dreapta” pentru mișcarea unidimensională. Ce concluzie se poate desprinde din studiul graficului ?
2. Să se traseze graficul dependenței exponentului critic în funcție de valorile probabilităților de tranziție “stânga-dreapta” și, respectiv, “sus-jos” pentru mișcarea pe o latică bidimensională cu simetrie rectangulară (patru vecini de ordinul întâi aflați la distanțe egale).
3. Să se modifice programul **brown.pas** în sensul introducerii salturilor și în noduri vecine de ordinul doi pe latică cu simetrie rectangulară. Cum se modifică exponentul critic față de cel al mișcării în noduri vecine de ordinul întâi ?
4. Să se modifice programul **brown.pas** în sensul definirii mișcării într-o latică cu simetrie hexagonală (șase vecini de ordinul întâi aflați la distanțe egale). Cum se modifică exponentul critic față de cazul rețelei cu simetrie rectangulară ?

MODELAREA NUMERICĂ A TRANZIȚIILOR DE FAZĂ PARAMAGNETIC-FEROMAGNETIC. MODELUL ISING

1. Modelul Ising pentru explicarea proprietăților feromagnetice

În 1929 P.A.M. Dirac a inițiat studiul feromagnetismului observând că existența spinului electronului, pe de o parte, și principiul de excluziune al lui Pauli, pe de altă parte, conduc la un cuplaj între electronii vecini exprimat printr-o energie de interacțiune $J \sigma_1 \sigma_2$ unde σ_1 și σ_2 sunt variabilele de spin iar J este o funcție de distanță, numită *energie de schimb*. Energia de schimb este de ordinul de mărime al energiei de interacțiune electrostatice dintre electroni dacă funcțiile de undă se întrepătrund substanțial. Altfel, această energie scade exponențial cu distanța, la fel ca și amplitudinea funcției de undă. Heisenberg a observat că dacă $J < 0$ atunci sistemul de spini se poate ordona și se obține astfel o stare feromagnetică. Una dintre problemele rămase până astăzi fără un răspuns concludent în fizica statistică privește explicarea tranziției de fază de ordinul doi feromagnetic-paramagnetic prin intermediul interacțiunii de schimb [3,15,17,20,33].

Pentru a obține, fie și un răspuns parțial la această problemă, se apelează la un model simplificat – modelul Ising. În modelul Ising se înlocuiește hamiltonianul efectiv $\sigma_{1x} \sigma_{2x} + \sigma_{1y} \sigma_{2y} + \sigma_{1z} \sigma_{2z}$ doar cu $\sigma_{1z} \sigma_{2z}$. Justificarea acestei aproximații stă în faptul că, dacă cuantificarea se face în raport cu direcția z , atunci numai termenul $\sigma_{1z} \sigma_{2z}$ este diagonal iar valorile medii pentru ceilalți termeni sunt nule [20]. În aceste condiții variabila σ_z devin un simplu scalar care poate lua doar valorile ± 1 . O rețea de astfel de spini are hamiltonianul [3,15,17,20,33]

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i,k} J_{ik} \sigma_i \sigma_k - \mu H \sum_i \sigma_i, \quad (1)$$

în care μ este momentul magnetic elementar (magnetronul Bohr-Procopiu). În plus, în modelul Ising se consideră că energia de interacțiune dintre spini scade suficient de rapid cu distanța pentru a reține din prima suma din (1) doar sumarea în raport cu perechile de spini vecini de ordinul întâi. Mai mult, în cazul unui mediu omogen și izotrop se consideră că energia de interacțiune între spini vecini este aceeași pentru orice pereche de spini vecini, adică $J_{ik} = J$, ceea ce conduce la

$$= -\frac{1}{2}J \sum_{(i,k)} \sigma_i \sigma_k - \mu H \sum_i \sigma_i, \quad (2)$$

în care notația $(,)$ indică sumare numai în raport cu perechile de spini vecini de ordinul întâi. Suma de stare, în prezența câmpului magnetic extern, se scrie

$$Z = \sum_{\sigma_i = \pm 1} e^{\frac{1}{2}\beta J \sum_{(i,k)} \sigma_i \sigma_k + \beta \mu H \sum_i \sigma_i}, \quad (3)$$

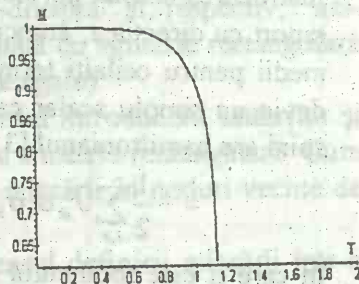
unde $\beta = 1/kT$, $\sum_{\sigma_i = \pm 1}$ se extinde asupra tuturor celor 2^N combinații de ± 1 ale celor N spini. Din suma de stare se obțin energia și magnetizarea rețelei de spini

$$E = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_H, \quad M = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial H} \right)_\beta \quad (4)$$

Evaluarea analitică a sumei de stare este dificilă iar rezultatul analitic este cunoscut doar pentru cazurile extrem de simple (unidimensional, bidimensional în absența câmpului magnetic) [3,15,17,20]. În cazul unui lanț unidimensional de spini, chiar infinit, nu există magnetizare spontană și, deci, feromagnetism. Pentru cazul unei lățe pătrate bidimensionale Peierls a arătat, în 1936, că apare o magnetizare spontană. Expresia magnetizării spontane a fost stabilită, în 1952, de către C.M. Young pentru lățea bidimensională

$$M = \mu N \left[\frac{\cosh^2 2\beta J}{\sinh^4 2\beta J} (\sinh^2 2\beta J - 1) \right]^{1/8} \quad (5)$$

Figura XIX.1. Graficul dependenței magnetizării funcție de temperatură (în unități arbitrare) pentru o lățe bidimensională în lipsa câmpului magnetic extern (vezi relația 5).



Deși Young stabilește existența unei tranziții de fază fero-para totuși compararea cu datele experimentale duce la diferențe cantitative semnificative. Până în prezent nu este cunoscută o expresie analitică a dependenței magnetizării de temperatură în prezența câmpului magnetic.

2. Modele laticale și algoritmi de tip Monte-Carlo

În cele ce urmează ne vom referi numai la modelul Ising bidimensional, generalizarea metodei pentru modele în spații cu mai multe dimensiuni nefiind o dificultate. Hamiltonianul unui sistem de spini aflat în câmp magnetic de intensitate H , într-un spațiu laticel bidimensional, este [3,4,14,15,19,20,24,33,34]

$$H = -\mu H \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} s_{i,j} - J_x \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} s_{i,j} s_{i+1,j} - J_y \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} s_{i,j} s_{i,j+1}, \quad (6)$$

în care N_x și N_y sunt dimensiunile laticelului după direcția x , respectiv, y ; J_x , J_y sunt energiile de interacțiune între spini vecini de ordinul întâi după direcția x , respectiv, y . Metoda Monte Carlo presupune construirea stohastică a dinamicii sistemului și folosește ipoteza de *ergodicitate*. Trebuie remarcat faptul că sub aspect principal există încă multe puncte neclare, printre acestea amintim faptul că nu este demonstrată încă echivalența dintre soluția analitică și cea obținută prin metoda Monte Carlo în sensul respectării de către algoritmul numeric a bilanțului detaliat, nu este demonstrată valabilitatea ipotezei ergodice în forma utilizată de algoritmul Monte Carlo, s.a.m.d. Cu toate acestea, metoda este folosită și valabilitatea aplicării nu a fost până în prezent infirmată prin compararea rezultatelor simulărilor cu datele experimentale.

Algoritmul metodei este următorul:

1. Se pornește cu o configurație arbitrară, eventual setată aleator.
2. Se generează două numere aleatoare $i \in [1, N_x]$ respectiv $j \in [1, N_y]$.
3. Se evaluează probabilitatea ca spinul ales, $s_{i,j}$, să fie reorientat, adică $s_{i,j} \rightarrow -s_{i,j}$. Există mai multe tipuri de funcții de evaluare a probabilității

$$p = \frac{1}{1 + e^{\frac{H_{nou} - H_{vechi}}{kT}}}, \text{ metoda Glauber;} \quad (7a)$$

$$p = \min(1, e^{-\frac{H_{nou} - H_{vechi}}{kT}}), \text{ metoda Metropolis,} \quad (7b)$$

în care T este temperatura sistemului, k este constanta Boltzmann, H_{vechi} este energia configurației actuale a sistemului, H_{nou} este energia configurației sistemului dacă $s_{i,j} \rightarrow -s_{i,j}$.

4. Se generează un număr aleator, r , distribuit uniform în intervalul $[0, 1)$.

5. Dacă $r \leq p$ atunci $s_{ij} \rightarrow -s_{ij}$.
6. Se incrementează variabila temporală (contor) cu $1/N$ (one Monte Carlo step - mcs).
7. Se revine la pasul 2 și se reia algoritmul.

Se constată că unitatea de timp convențională se consideră în simulările Monte Carlo a fi formată din $N = N_x \times N_y$ repetări ale algoritmului.

În ciuda simplității sale algoritmul Monte Carlo are un dezavantaj major care îl face impropriu utilizării în aplicații de cercetare; este vorba de fenomenul numit "critical slowing down" care constă în creșterea exponențială a timpului de calcul cu numărul de spini din sistem pe măsura apropierii de temperatura critică. Din acest motiv s-au dezvoltat la ora actuală algoritmi echivalenți, mult mai performanți. Dintre algoritmi utilizați în acest moment pentru studiul tranzițiilor de fază feromagnetic-paramagnetic amintim "n-fold way algorithm". În cazul acestui algoritm se alege una din cele n valori posibile ale probabilității p (evaluată cu metoda Glauber sau Metropolis) și apoi, cu probabilitate unitate, se rotește unul dintre spinii din sistem ce are probabilitatea de tranziție p . Avantajul metodei este acela că la fiecare pas de simulare este rotit un spin în sistem și, deci, nu se mai consumă inutil timp pentru testarea unor configurații microscopice improbabile. În cazul unei rețele rectangulare bidimensionale izotrope există $n = 10$ valori posibile pentru probabilitate p (vezi figura XIX.2).

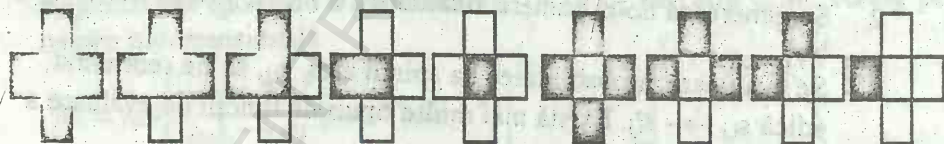


Figura XIX.2. Reprezentarea grafică a vecinătății de ordinul întâi într-o latice rectangulară cu interacțiuni izotrope. Există 10 combinații posibile de spini care determină 10 clase distincte în care pot fi împărțiți spinii din latice. Algoritmul n-fold ways nu rotește un spin prin evaluarea eficienței energetice ci în raport cu apartenența la clasa de spini (ansamblu). Pe figură, prin convenție, pătratele înnegrite se referă la variabila de spin $+1$ iar cele albe -1 .

3. Coduri sursă în Turbo Pascal și utilizarea softului dedicat

Pentru aplicarea algoritmului descris în secțiunea anterioară ar trebui evaluată, la fiecare moment de timp, valoarea funcției Hamilton pentru sistem și valoarea magnetizării. Pentru a decide permutarea ("flip-flop algorithm") nu este necesară evaluarea energiei întregii rețele de spini ci doar variația energiei la rotirea unui spin în punctul arbitrar ales. Astfel, într-o rețea rectangulară bidimensională în care se consideră doar interacțiuni de ordinul întâi energia, înainte de rotirea spinului este

$$H_{\text{vechi}} = -J \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j_0}}^{N_y} s_{i,j} s_{i+1,j} - J \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j_0}}^{N_y} s_{i,j} s_{i,j+1} - \\ - J s_{i_0,j_0} (s_{i_0-1,j_0} + s_{i_0+1,j_0} + s_{i_0,j_0-1} + s_{i_0,j_0+1}),$$

în care s_{i_0,j_0} este valoarea variabilei de spin asociată spinului arbitrar ales în vederea rotirii, având coordonatele (i_0, j_0) . Valoarea funcției Hamilton, dacă spinul ales s-ar roti este

$$H_{\text{nou}} = -J \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j_0}}^{N_y} s_{i,j} s_{i+1,j} - J \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq j_0}}^{N_y} s_{i,j} s_{i,j+1} - \\ - J (-s_{i_0,j_0}) (s_{i_0-1,j_0} + s_{i_0+1,j_0} + s_{i_0,j_0-1} + s_{i_0,j_0+1}),$$

ceea ce conduce la variația energiei rețele cu

$$\Delta H = H_{\text{nou}} - H_{\text{vechi}} = 2J s_{i_0,j_0} (s_{i_0-1,j_0} + s_{i_0+1,j_0} + s_{i_0,j_0-1} + s_{i_0,j_0+1}).$$

Programul de modelare **ising.pas** modelează dinamica sistemului de spini atât prin metoda Glauber (vezi figura XIX.3a pentru graficul probabilității de tranziție și relația (7a)) cât și prin metoda Metropolis (vezi figura XIX.3b pentru graficul probabilității de tranziție și relația (7a)).

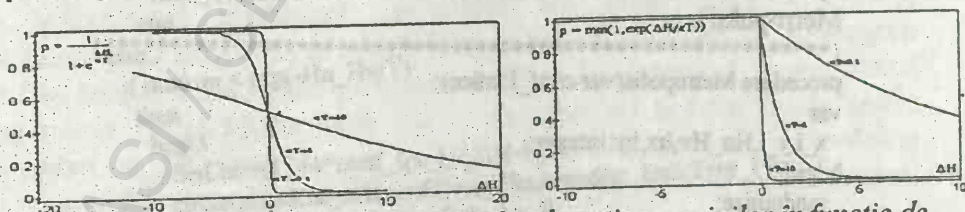


Figura XIX.3. Graficele probabilităților de rotire a spinilor în funcție de variația energiei rețelei pentru diverse temperaturi în cazul metodei Glauber (a) și, respectiv, în cazul Metropolis (b).

Programul conține, printre altele, două proceduri care realizează rotirea spinilor conform algoritmului ales de utilizator (Glauber sau Metropolis) pornind de la o configurație arbitrară de spini, realizată prin alegerea aleatoare a orientării spinilor în latice la momentul inițial. Pe monitor se poate urmări dinamica formării clusterilor de spini la temperaturi joase precum și dispariția proprietăților feromagnetice la temperaturi înalte. Pentru a evita efectele de margine s-au considerat în acest program condiții periodice pe laticea bidimensională, adică practic laticea este toroidală. În acest caz se asigură practic pentru fiecare spin condiția de a avea patru vecini de ordinul întâi (vezi figura XIX.4).

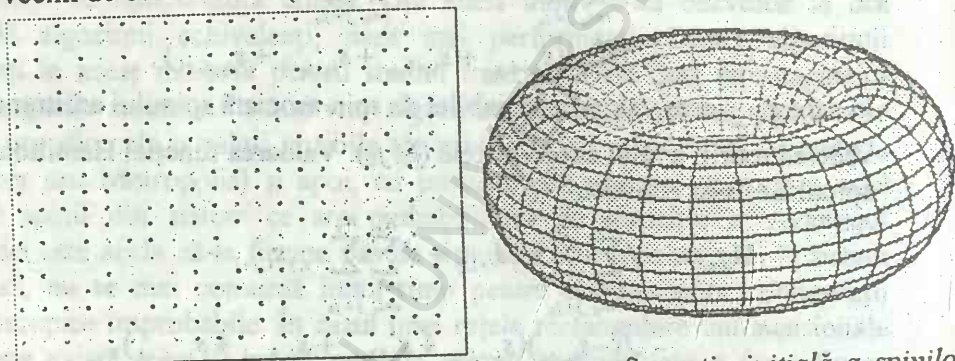


Figura XIX.4. Latice bidimensională cu o configurație inițială a spinilor generată aleator așa cum este reprezentată pe monitor (a) și modelul real în care s-au impus condiții periodice pe latice (b). Prin convenție cercurile mai pronunțat desenat corespund valorii $+1$ a spinului iar celelalte valori -1 .

Impunerea condițiilor periodice pe latice s-a făcut cu ajutorul operatorului binar mod (modulo) din Turbo Pascal (vezi procedura Metropolis):

```

{*****}
procedure Metropolis(var conf_1:latice);
var
  x_l,y_l,Hn_Hv,hx,hy:integer;
begin
  randomize;
  hx:=round(getmaxx/nr_coloane)-1;
  hy:=round(getmaxy/nr_linii)-1;
  x_l:=random(nr_coloane);
  y_l:=random(nr_linii);

```

```

case x_l of
0: begin
  case y_l of
    0: begin
      {[0,0]}
      Hn_Hv:=2*conf_l[x_l,y_l]*(conf_l[nr_coloane-1,y_l]+
        conf_l[x_l+1,y_l]+conf_l[x_l,nr_linii-1]+
        conf_l[x_l,(y_l+1) mod nr_linii]);
    end
  else begin
    {[0,<0]}
    Hn_Hv:=2*conf_l[x_l,y_l]*(conf_l[nr_coloane-1,y_l]+conf_l[x_l+1,y_l]+
      conf_l[x_l,y_l-1]+conf_l[x_l,(y_l+1) mod nr_linii]);
  end;
end; {case}
end
else case y_l of
  0: begin
    {[<0,0]}
    Hn_Hv:=2*conf_l[x_l,y_l]*(conf_l[x_l-1,y_l]+conf_l[(x_l+1) mod
nr_coloane,y_l]+
      conf_l[x_l,nr_linii-1]+conf_l[x_l,(y_l+1) mod nr_linii]);
  end
  else Hn_Hv:=2*conf_l[x_l,y_l]*(conf_l[x_l-1,y_l]+conf_l[(x_l+1) mod
nr_coloane,y_l]+
    conf_l[x_l,y_l-1]+conf_l[x_l,(y_l+1) mod nr_linii]);
  end; {case}
end; {case}
if Hn_Hv < 0
  then begin
    SetColor(11+4*conf_l[x_l,y_l]*(-1));
    circle(round(nr_coloane/2)+x_l*hx,round(nr_linii/2)+y_l*hy,2);
    conf_l[x_l,y_l]:=(-1)*conf_l[x_l,y_l];
  end
  else
    if random < exp(-Hn_Hv/T)
    then
      begin
        SetColor(11+4*conf_l[x_l,y_l]*(-1));
        circle(round(nr_coloane/2)+x_l*hx,round(nr_linii/2)+y_l*hy,2);
        conf_l[x_l,y_l]:=(-1)*conf_l[x_l,y_l];
      end;
  end;
end;
{*****}

```

Programul **Ising.pas** scrie valorile magnetizării (prin sumare tuturor variabilelor de spin din latică), într-un fișier de date pe disc. S-a optat pentru această soluție pentru a putea prelucra ulterior fișierul de date în vederea stabilirii valorii de echilibru a magnetizării pentru temperatura considerată și apoi pentru a realiza graficul dependenței magnetizării de temperatură în scopul determinării temperaturii tranziției de fază. Rezultatele modelării numerice cu ajutorul programului **Ising.pas** sunt reprezentate în figura 5. Pe graficele din figura XIX.5 magnetizarea este exprimată în unități ale magnetonului Bohr-Procopiu iar temperatura în unități J/k , în care J este energia de schimb iar k este constanta Boltzmann.

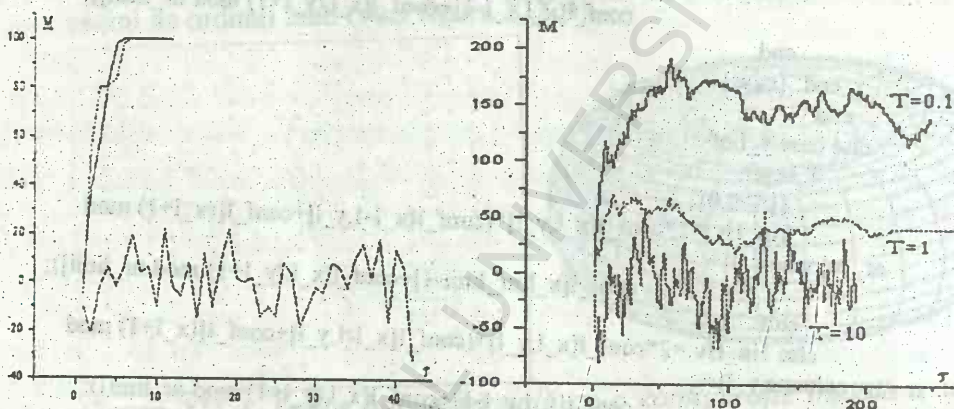


Figura XIX.5. Valorile magnetizării (în unități ale magnetonului Bohr-Procopiu) în funcție de momentul de timp τ (măsurat în pași de simulare Monte Carlo) pentru diverse valori ale temperaturii sistemului într-o rețea rectangulară bidimensională cu 10×10 spini (a) și, respectiv, 20×20 spini (b).

Se poate observa în figura 5 că la creșterea temperaturii rețelei are loc o scădere a magnetizării. De asemenea, dependența magnetizării de temperatură se schimbă în mod semnificativ pentru diverse dimensiuni ale lăței suport. Aceasta arată că dimensiunea minimă a lăței suport încă nu a fost aleasă adecvat. În principiu, dacă dimensiunea lăței suport este suficient de mare pentru a modela un sistem fizic real, ar trebui ca temperatura de tranziție să nu se schimbe la creșterea dimensiunii lăței.

Observație: Ca în toate modelările numerice ale sistemelor statistice timpul de lucru crește extrem de rapid cu dimensiunea sistemului (așa-numita problemă NP). De exemplu modelarea unei singure configurații pe o latice bidimensională cu 20×20 spini durează minim o oră (depinzând de temperatura aleasă pentru rețea) pe o mașină PENTIUM II 233 MHz, 128 MB RAM. Aceasta justifică apariția programelor speciale și a algoritmilor cu procesare paralelă pentru modelul Ising. În 1996 s-a realizat o unitate aritmetico-logică proiectată special pentru a lucra numai cu variabile de spin de tip Ising (sau pentru modelul Heisenberg). Unitatea poate memora și manipula 10^{10} spini la o viteză de 1 Gflops.

4. Probleme

1. Să se modifice programul **Ising.pas** astfel încât să permită evaluarea sumei de stare și studierea dependenței de temperatură a acesteia prin metoda Monte Carlo cu o dinamică de tip Glauber.
2. Să se modifice programul **Ising.pas** astfel încât să permită evaluarea sumei de stare și studierea dependenței de temperatură a acesteia prin metoda Monte Carlo cu o dinamică de tip Metropolis.
3. Să se determine dimensiunea minimă a rețelei bidimensionale pentru care temperatura de tranziție nu se mai modifică la creșterea dimensiunii lăței, folosind un algoritm de tip Glauber.
4. Să se determine dimensiunea minimă a rețelei bidimensionale pentru care temperatura de tranziție nu se mai modifică la creșterea dimensiunii lăței, folosind un algoritm de tip Metropolis.
5. Să se construiască o procedură care să permită implementarea algoritmului n-fold ways.

CUPRINS

PREFATĂ

I.	STUDIUL NUMERIC AL OLONOMIEI UNU-FORMELOR DIFERENȚIALE	1
I.1.	Introducere	
I.2.	Analiza numerică a integrabilității unu-formelor diferențiale	
I.3.	Folosirea softwarului dedicat	
I.4.	Probleme	
II.	METODE NUMERICE DE CONSTRUIRE A SUPRAFETELOR DE STARE. GRAFICĂ 2D ȘI 3D	14
II.1.	Ecuatii de stare. Suprafețe de stare	
II.2.	Metode de construire a suprafețelor de stare	
II.3.	Utilizarea soft-ului dedicat	
II.4.	Probleme	
III.	METODE NUMERICE DE CONSTRUIRE A ECUAȚIILOR DE STARE A GAZELOR REALE PE BAZA MĂSURĂTORILOR EXPERIMENTALE PARAMETRILOR DE STARE	22
III.1.	Ecuatii de stare pentru gaze reale	
III.2.	Construirea dependențelor funcționale pe baza funcțiilor de interpolare	
III.3.	Folosirea soft-ului dedicat	
III.4.	Probleme	
IV.	VERIFICAREA NUMERICĂ A LEGILOR TERMODINAMICII RADIȚIEI TERMICE DE ECHILIBRU	32
IV.1.	Elemente de termodinamica radiației termice de echilibru	
IV.2.	Analiza numerică aplicată la radiația termică de echilibru	
IV.3.	Utilizarea soft-ului dedicat	
IV.4.	Probleme	
V.	STUDIUL NUMERIC AL SOLUȚIILOR ECUAȚIEI DE TRANSPORT A CĂLDURII	40
V.1.	Ecuatia de transport a căldurii	
V.2.	Metode analitice de rezolvare a ecuației de transport a căldurii	
V.3.	Rezolvarea numerică a ecuației de transport a căldurii	
V.4.	Utilizarea soft-ului dedicat	
V.5.	Probleme	

VI.	METODE NUMERICE DE REZOLVARE A ECUAȚIILOR FENOMENOLOGICE PENTRU FENOMENELE TERMOELECTRICE	52
VI.1.	Fenomene termo-electrice. Ecuatiile fenomenologice.	
VI.2.	Ecuatiile de bilanț asociate fenomenelor termoelectrice	
VI.3.	Rezolvarea numerică a sistemului ecuațiilor fenomenologice	
VI.4.	Utilizarea soft-ului dedicat	
VI.5.	Probleme	
VII.	METODE NUMERICE DE DETERMINARE A PUNCTELOR DE TRANZIȚIE DE FAZĂ DIN DATELE EXPERIMENTALE	61
VII.1.	Elemente de termodinamica tranzițiilor de fază	
VII.2.	Prelucrarea datelor experimentale	
VII.3.	Utilizarea soft-ului dedicat	
VII.4.	Probleme	
VIII.	STUDIUL NUMERIC AL DATELOR EXPERIMENTALE CARE VALIDEAZĂ TEOREMA NERNST-PLANCK ȘI PRINCIPIUL AL III – LEA AL TERMODINAMICII	73
VIII.1.	Teorema Nernst-Planck. Principiul al III-lea al termodinamicii	
VIII.2.	Metode computaționale pentru extrapolarea datelor experimentale	
VIII.3.	Probleme	
IX.	METODE NUMERICE DE EVALUARE A UNOR INTEGRALE UTILE ÎN TEORIA STATISTICĂ CLASICĂ	78
IX.1.	Funcțiile speciale Γ și B ale lui Euler. Integrale Poisson. Integrale erorilor	
IX.2.	Algoritmi de integrare numerică.	
IX.3.	Coduri sursă pentru integrarea numerică	
IX.4.	Utilizarea soft-ului dedicat	
IX.5.	Probleme	
X.	MODELAREA NUMERICĂ A EVENIMENTELOR ALEATOARE. INTRODUCEREA NOȚIUNII DE PROBABILITATE	90
X.1.	Introducere	
X.2.	Legea numerelor mari. Noțiunea de probabilitate	
X.3.	Simularea numerică a evenimentelor aleatoare	

X.4.	Coduri sursă	
X.5.	Probleme	
XI.	VERIFICAREA NUMERICĂ A LEGI DE COMPOZIȚIE DEFINITE PESTE CÂMPURILE DE PROBABILITATE	97
XI.1.	Câmpuri de evenimente aleatoare. Probabilități. Legi de compoziție	
XI.2.	Verificarea cu ajutorul experimentului numeric a legilor de compunere a probabilităților. Algoritmi numerici	
XI.3.	Probleme	
XII.	METODE NUMERICE DE ESTIMARE A PROPRIETĂȚILOR UNEI POPULAȚII. LOT REPREZENTATIV	101
XII.1.	Proprietățile statistice ale populațiilor. Lot reprezentativ	
XII.2.	Metoda computațională de construire a lotului reprezentativ	
XII.3.	Probleme	
XIII.	METODE NUMERICE DE ESTIMARE A PROPRIETĂȚILOR POPULAȚIILOR COMPUSE	103
XIII.1.	Introducere	
XIII.2.	Modelul computațional de generare a populațiilor compuse. Codul sursă	
XIII.3.	Probleme	
XIV.	STUDIUL NUMERIC AL VALABILITĂȚII TEOREMEI CEBÎȘEV PENTRU DIVERSE TIPURI DE DISTRIBUȚII	109
XIV.1.	Inegalitatea lui Markov. Teorema Cebîșev	
XIV.2.	Verificarea numerică a teoremei Cebîșev. Coduri sursă	
XIV.3.	Probleme	
XV.	MODELAREA NUMERICĂ A PROCESELOR ALEATOARE DESCRISE DE DISTRIBUȚII DISCRETE. DISTRIBUȚIA BINOMIALĂ ȘI DISTRIBUȚIA POISSON	113
XV.1.	Variabile aleatoare discrete. Distribuția discretă binomială și Poisson.	
XV.2.	Generarea numerică a distribuției binomiale și a distribuției Poisson. Determinarea valorii medii și a dispersiei	
XV.3.	Probleme	

XVI. MODELAREA NUMERICĂ A PROCESELOR ALEATOARE DESCRISE DE DISTRIBUȚII CONTINUE. COMPUNEREA DISTRIBUȚIILOR	117
XVI.1. Distribuții continue. Mărimi caracteristice. Distribuția normală, logaritmică și exponențială	
XVI.2. Metode numerice pentru generarea distribuțiilor continue folosind generatorul de numere aleatoare.	
XVI.3. Probleme	
XVII. STUDIUL NUMERIC AL VALABILITĂȚII TEOREMEI LIMITĂ CENTRALE PENTRU DIVERSE TIPURI DE DISTRIBUȚII	121
XVII.1. Introducere	
XVII.2. Verificarea numerică a teoremei limită centrală. Coduri sursă	
XVII.3. Probleme	
XVIII. MODELAREA NUMERICĂ A MIȘCĂRII BROWNIENE	125
XVIII.1. Mișcarea browniană. Ecuația stochastică Langevin	
XVIII.2. Modelul computațional discret al mișcării browniene (random walk)	
XVIII.3. Probleme	
XIX. MODELAREA NUMERICĂ A TRANZIȚIILOR DE FAZĂ PARAMAGNETIC-FEROMAGNETIC. MODELUL ISING	130
XIX.1. Modelul Ising pentru explicarea proprietăților feromagnetice	
XIX.2. Modele lacticeale și algoritmi de tip Monte-Carlo	
XIX.3. Coduri sursă în Turbo Pascal și utilizarea softului dedicat	
XIX.4. Probleme	
CUPRINS	139
BIBLIOGRAFIE	143

BIBLIOGRAFIE

1. Abell M.L., Braselton J.P., *MATHEMATICA by Example*, Academic Press, Harcourt Bruce Jovanovich Publishers, Boston, 1992.
2. Bălănescu T., Gavrilă S., Georgescu H., Gheorghe M., Sofonea L., Văduva I., *Pascal și Turbo Pascal*, Ed. Tehnică, București, 1992.
3. Baxter R., *Exactly Solved Models in Statistical Mechanics*, Academic Press, London, 1982.
4. Binder K., Heermann D.W., *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer Series Solid-State, 80, 1988.
5. Brickell F., Clarck R., *Differentiable manifold*, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1970.
6. Bucur C. M., Popeea C. A., Simion Gh. Gh., *Matematici speciale. Calculul numeric*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
7. Char B.W., Geddes K.O., Gonnet G.H., Leong B.L., Monagan M.B., Watt S.M., Maple V, *Language reference manual*, Springer-Verlag, New York, 1991.
8. Crstici B. și colab., *Matematici speciale*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1984.
9. Dowdy S., *Statistical Experiments Using BASIC*, Duxbury Press, Boston, 1986.
10. Gaylord R.J., Wellin P.R., *Computer Simulations with MATHEMATICA: explorations in the physical, biological, and social science*, Springer-Verlag, New York, 1995.
11. Georgescu Violeta, *Tranziții de fază. Metode de studiu*, Ed. Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1998.
12. Hamburg P., Mocanu P., Negoescu N., *Analiză matematică (funcții complexe)*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982.
13. Heer C. V., *Statistical Mechanics, Kinetic Theory and Stochastic Processes*, Academic Press, New York, London, 1972.
14. Heermann D. W., *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
15. Ignat M., *Curs de termodinamică și fizică statistică*, Ed. Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1981.
16. Ignat M., *Întrebări și exerciții de termodinamică și fizică statistică*, Ed. Tehnică, 1981.
17. Ishihara A., *Statistical Physics*, Academic Press, New York 1971

18. Kenneth W., *Thermodynamics*, McGraw-Hill Book Company, New-York, 1983.
19. Klimontovich Yu.I., *Statistical Physics*, Harwood Academic Publisher, London, 1982.
20. Landau L., E. Lifșit, *Fizica statistică*, Ed. Tehnică, 1988.
21. Larionescu D., *Metode numerice*, Ed. Tehnică, București, 1989.
22. Lide D., *Handbook of chemistry and physics*, 77th Edition 1996-1997, CRC Press,
23. Lucas Klaus, *Applied Statistical Thermodynamics*, Springer-Verlag, Berlin, 1991
24. Mauritsen O.G., *Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena*, Springer Series in Computational Physics, 1984.
25. Mihoc G., G. Ciuc, V. Craiu, *Teoria probabilităților și statistică matematică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1978.
26. Mitoșeriu Liliana, V. Țura, *Fizica mediilor polarizabile*, Ed. Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1998.
27. Moisil G., *Termodinamica*, Ed. Academiei, București, 1988.
28. Negoescu Gh., *Funcții complexe*, Litografia Universității Iași, 1983.
29. Nicolaescu I.I., V.G. Canțer, *Fizica corpului solid*, Chișinău, 1991.
30. Plavitiu C., Petrea I., Hristev A., Georgescu L., Borsan D., Dima V., Moldovan R., *Fizică Moleculară – Probleme*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.
31. Popescu I.M., *Fizica*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
32. Rancea D., *Limbajul Turbo Pascal*, Ed. Libris, Cluj, 1993.
33. Rumer Yu. B., Ryvkin M. Sh., *Thermodynamics, Statistical Physics, and Kinetics*, Mir Publishers, Moscow, 1980.
34. Schmid E. W., Lasch W., Spitz G., *Theoretical Physics on the Personal Computer*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, 1987.
35. Singurel Gh., S. Oprișan, *Optică cuantică (partea I)*, Ed. Universității "Al.I.Cuza" Iași, 1997.
36. Tihonov A.N., Samarski A.A., *Ecuatiile fizicii matematice*, Ed. Tehnică, București, 1956.
37. Trandafir Rodica, *Introducere în teoria probabilităților*, Ed. Albatros, București, 1979.
38. Udriste C., *Linii de câmp*, Ed. Tehnică, București, 1988
39. Vilcu R., Dobrecu A., *Termodinamica proceselor ireversibile*, Ed. Tehnică, București, 1982.
40. Vladimirov I., *Ecuatiile fizicii matematice*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982.

Tiparul executat la
Centrul de multiplicare al
Editurii Universității «Al. I. Cuza»

STR. PĂCURARI NR. 9, IAȘI - 6600

Format: 70×100/16
Coli tipo: 9,50
Apărut: 1999
Comanda: 74



CU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



LEI 30.500-